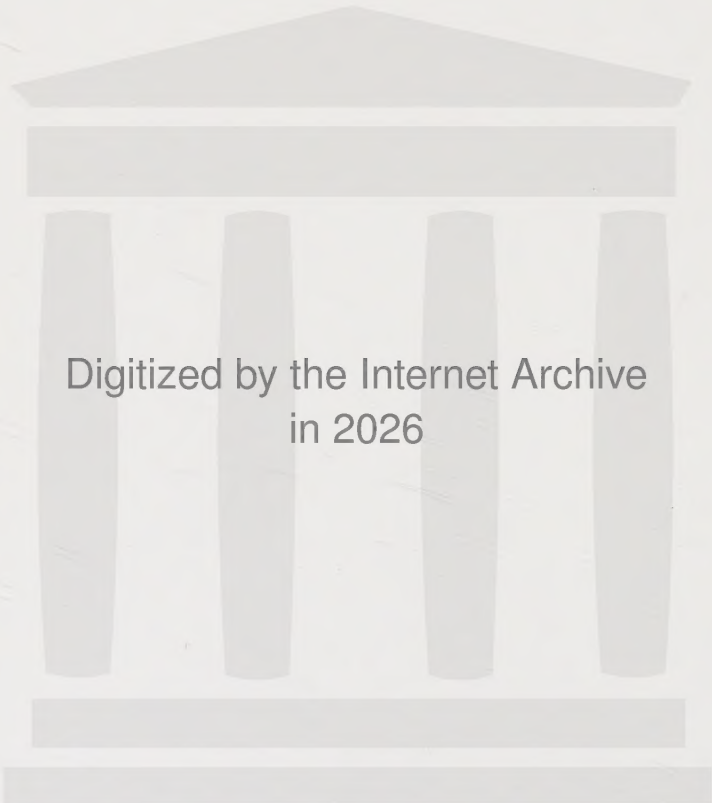
Zur Darstellung und Strukturchemie ternärer Telluride der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen der 3. Hauptgruppe

Erich Franke

1972


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546014_0041

Zur Darstellung und Strukturchemie ternärer Telluride der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen der 3. Hauptgruppe

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Erich R. F r a n k e

aus

München

1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Herbert S c h ä f e r

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Armin W e i ß

Tag der mündlichen Prüfung: 9. 2. 1972

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1969 bis September 1971 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Herbert Schäfer durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Schäfer bin ich für theoretische und praktische Unterweisung in der Röntgenographie sowie für die gebotene Möglichkeit zu selbstständiger wissenschaftlicher Arbeit zu Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. A. Weiß danke ich für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

Herrn Glasbläsermeister A. Ochs gebührt Dank für die laufenden Glas- und Quarzarbeiten.

Meinen Laborkollegen bin ich für die mehrjährige harmonische Zusammenarbeit sehr dankbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Dem Freistaat Bayern und damit dem bayrischen Steuerzahler sei an dieser Stelle für ein Stipendium herzlich gedankt.

Meiner Familie

gewidmet

Inhaltsverzeichnis

A.	Einleitung	1
B.	Zusammenfassung	2
C.	Die dargestellten Verbindungen	12
	Literaturübersicht	12
1.	Varianten des TlSe - Typs	15
1.1	Die Verbindungen $SrAl_2Te_4$, $SrGa_2Te_4$, $SrIn_2Te_4$, $BaAl_2Te_4$, $BaGa_2Te_4$ und $BaIn_2Te_4$	15
1.1.1	Darstellung und Charakterisierung	15
1.1.2	Kristallographische Daten	15
1.1.3	Strukturbestimmung	18
1.1.4	Strukturbeschreibung	18
1.2	Die Phase $Ba_7Al_6Te_{16}$	23
1.2.1	Darstellung und Charakterisierung	23
1.2.2	Kristallographische Daten	23
1.2.3	Strukturbestimmung	24
1.2.4	Strukturbeschreibung	29
1.3	Die Verbindungen $NaInTe_2$ und $KInTe_2$	33
1.3.1	Darstellung und Charakterisierung	33
1.3.2	Kristallographische Daten	33
1.3.3	Strukturbestimmung	33
1.3.4	Strukturbeschreibung	34
1.4	Versuche zur Darstellung weiterer Varianten im TlSe - Typ	36
1.5	Diskussion	37
2.	Die Verbindungen $MgAl_2Te_4$, $MgGa_2Te_4$ und $MgIn_2Te_4$	43
2.1	Darstellung und Charakterisierung	43
2.2	Kristallographische Daten	43

2.3 Strukturbestimmung..... 45

2.4 Strukturbeschreibung..... 50

2.5 Diskussion..... 53

3. Die Verbindungen $NaAlTe_2$, $NaGaTe_2$, $KAlTe_2$ und $KGaTe_2$..... 55

3.1 Darstellung und Charakterisierung..... 55

3.2 Kristallographische Daten..... 55

3.3 Strukturbestimmung..... 55

4. Die Verbindungen $LiAlTe_2$ und $CaAl_2Te_4$..... 61

4.1 Darstellung und Charakterisierung..... 61

4.2 Kristallographische Daten..... 61

D. Diskussion..... 63

E.AnhangI Darstellung und analytische Verfahren..... 71

1. Experimentelle Methoden zur Darstellung und Charakterisierung der ternären Phasen..... 73

1.1 Darstellung der ternären Telluride..... 73

1.2 Analytische Charakterisierung..... 74

1.3 Dichtebestimmung..... 74

1.4 Ausgangssubstanzen..... 75

F.Anhang II Röntgenographische und rechnerische Methoden bei der Bestimmung der Kristallstrukturen..... 77

1. Bestimmung der Raumgruppen..... 78

2. Bestimmung der Gitterkonstanten..... 78

3. Bestimmung der Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle und der röntgenographischen Dichte..... 78

4. Bestimmung der Reflexintensitäten..... 79

5. Intensitätskorrekturen..... 79

5.1 Absorption..... 79

5.2 Polarisations- und Lorentzfaktor..... 80

6. Strukturbestimmung..... 80

Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplitude..... 83

G. Literaturverzeichnis..... 110

A. Einleitung

Von allen in der Natur vorkommenden Gittertypen salzartiger Verbindungen,haben - gemessen an ihrer Häufigkeit - nur einige wenige herausragende Bedeutung. Zu diesen zählen unter anderen das Spinell- und das Zinkblendegitter,die - gegebenenfalls in Varianten hinsichtlich der Kationenverteilung - bei sehr vielen ternären Chalkogeniden der Übergangsmetalle mit den metallischen Vertretern der B - Elemente beobachtet werden.So finden sich bei den ternären Oxoverbindungen von Aluminium,Gallium und Indium mit den ein- bzw. zweiwertigen Kationen der Übergangselemente unter Normaldruck fast ausschließlich Spinellstrukturen,während bei den entsprechenden Sulfiden,Seleniden und Telluriden überwiegend Strukturen beobachtet werden,die in engem Zusammenhang zur Zinkblendestruktur stehen, wie beispielsweise die Thiogallatstruktur,Chalkopyritstruktur u.a.(3,4).Allen diesen Strukturtypen ist gemeinsam,daß sie tetraedrisch koordinierte Kationen bedingen.

Dieses einförmige strukturelle Verhalten ist überraschend.Man hat daher versucht das häufige Auftreten der KZ 4 durch die bevorzugte sp^3- Hybridisierung der Kationen zu deuten.Ist diese Forderung richtig,so sollte man erwarten,daß bei stöchiometrisch analog zusammengesetzten ternären Chalkogeniden mit harten Kationen,die nicht zur Ausbildung von kovalenten Bindungen neigen - wie die Alkali- und Erdalkaliionen - strukturell eine größere Mannigfaltigkeit auftritt. Auch auf Grund der starken Änderung der Ionenradien der Alkali- und Erdalkaliionen mit der Ordnungszahl sollte,bedingt durch das Kation/Anion- sowie Kation/Kation-Radienverhältnis der Gitterbau stärker variieren.Solche Verbindungen sind in der Literatur aber noch kaum beschrieben.

In dieser Arbeit sollten daher ternäre Telluride der Alkali (A^I) bzw. Erdalkalimetalle (A^{II}) mit den Elementen der 3.Hauptgruppe (B^{III}) ($A^IB^{III}Te_2$ bzw. $A^{II}B^{III}_2Te_4$) dargestellt,chemisch charakterisiert und strukturell untersucht und eingeordnet werden.

B Zusammenfassung

in der vorliegenden Arbeit wurden folgende Phasen dargestellt,ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften charakterisiert und strukturell untersucht:

$MgAl_2Te_4$,$MgGa_2Te_4$,$MgIn_2Te_4$, $SrAl_2Te_4$,$SrGa_2Te_4$,$SrIn_2Te_4$, $Ba_7Al_6Te_{16}$,
$BaAl_2Te_4$,$BaGa_2Te_4$,$BaIn_2Te_4$, $NaAlTe_2$,$NaGaTe_2$,$NaInTe_2$,
$KAlTe_2$,$KGaTe_2$,$KInTe_2$, $LiAlTe_2$,$CaAl_2Te_4$.

Die Phasen $SrAl_2Te_4$,$SrGa_2Te_4$,$SrIn_2Te_4$,$BaAl_2Te_4$,$BaGa_2Te_4$ und $BaIn_2Te_4$ kristallisieren in der Form quadratischer Prismen.Die Indiumverbindungen sind metallisch grau,während die übrigen Phasen rot und durchsichtig sind.An der Luft überziehen sie sich schnell mit metallischem Tellur und erhalten dadurch einen metallischen Glanz.Sie werden von Wasser,Säuren und Basen zersetzt,wobei die Beständigkeit zu den Indiumverbindungen hin zunimmt.Alle Verbindungen sind relativ hart und spröde.Die Phasen kristallisieren in einer Variante des TlSe - Typs mit statistischer Besetzung der Punktlage 4(a) durch die Erdalkaliionen.Für die Elemente der 3.Hauptgruppe findet sich dabei die KZ 4 mit tetraedrischer Koordination,während die Erdalkaliionen die KZ 8 aufweisen.Zu den kristallographischen Daten siehe Tab.1.

Die Phase $Ba_7Al_6Te_{16}$ entspricht im Aussehen und in den chemischen und physikalischen Eigenschaften weitgehend der Phase $BaAl_2Te_4$.Auch diese Verbindung kristallisiert in einer Variante des TlSe - Typs mit den gleichen Koordinationsverhältnissen für die Barium- und Aluminiumatome,wie sie für die Normalstruktur beobachtet werden.Die kristallographischen Daten finden sich in Tab.2.

Die Phasen $NaInTe_2$ und $KInTe_2$ kristallisieren in grauen metallisch glänzenden Platten.Die Substanzen sind sehr spröde und werden von Wasser,Säuren und Basen schnell zersetzt.Die Verbindungen sind isotyp und kristallisieren im reinen TlSe - Typ mit tetraedrischer Koordination der Indiumatome und achtfacher Koordination der Alkaliatome.Die kristallographischen Daten sind in Tab.1 zusammengefaßt.

Die Phasen $MgAl_2Te_4$ und $MgGa_2Te_4$ kristallisieren in rot gefärbten Plättchen, die entsprechende Indiumverbindung $MgIn_2Te_4$ in grauen metallisch glänzenden Quadern.An der Luft überziehen sich die Verbindungen schnell mit metallisch glänzendem Tellur,wodurch dann auch die Aluminium- und Galliumphase einen metallischen Glanz erhalten.Alle drei Verbindungen werden durch Wasser,Säuren und Basen zersetzt,die Beständigkeit nimmt auch hier zur Indiumverbindung hin zu.Die Indiumverbindung ist spröde,die beiden anderen relativ weich.Die Verbindungen kristallisieren in Varianten der Zinkblende mit tetraedrischer Koordination der Kationen.Während die exakte Anordnung der Kationen in der Aluminium- und Galliumverbindung noch nicht gedeutet werden konnte,liegt bei der entsprechenden Indiumverbindung Chalkopyritstruktur mit statistischer Besetzung der Punktlage 4(a) durch Magnesium vor.Zu den kristallographischen Daten siehe Tab.3.

Die Verbindungen $CaAl_2Te_4$ und $LiAlTe_2$ wurden in der Form roter,durchsichtiger Einkristalle mit stäbchenförmigem Habitus erhalten.An der Luft überziehen sie sich schnell mit metallischem Tellur,von Wasser,Säuren und Basen werden sie schnell zersetzt.Eine Strukturbestimmung steht noch aus;zu den kristallographischen Daten siehe Tab.3.

Tab.1 Kristallographische Daten der Verbindungen $ABTe_2$ und AB_2Te_4 (A = Na,K,Sr,Ba und B = Al,Ga,In)

Verbindung	$SrAl_2Te_4$	$SrGa_2Te_4$	$SrIn_2Te_4$
Kristallsystem	tetragonal		
Gittertyp	TlSe - Typ		
Achsen (Å)	a = 8.25 c = 6.72	a = 8.21 c = 6.75	a = 8.27 c = 7.22
Volumen der EZ $(Å)^3$	457.4	455.0	493.8
Dichte exp. g/cm^3 röntg. g/cm^3	d = 4.65 d = 4.74	d = 5.33 d = 5.38	d = 5.49 d = 5.56
Zahl der Formeleinh. in der EZ	2	2	2
Raumgruppe	D_{4h}^{18} - I4/mcm		
Besetzte Punktlagen	2Sr stat.in 4(a) 4Al in 4(b) 8Te in 8(h) x = 0.168	2Sr stat.in 4(a) 4Ga in 4(b) 8Te in 8(h) x = 0.168	2Sr stat.in 4(a) 4In in 4(b) 8Te in 8(h) x = 0.175
R - Wert (Mittelwert)	0.126	0.126	0.107

Tab.1 (Fortsetzung)

$BaAl_2Te_4$	$BaGa_2Te_4$	$BaIn_2Te_4$	$NaInTe_2$	$KInTe_2$
tetragonal				
TlSe - Typ				
a = 8.50 c = 6.72	a = 8.42 c = 6.78	a = 8.44 c = 7.20	a = 8.33 c = 7.27	a = 8.52 c = 7.39
485.5	480.7	512.9	504.5	536.4
d = 4.52 d = 4.65	d = 5.35 d = 5.44	d = 5.63 d = 5.81	d = 4.98 d = 5.16	d = 4.99 d = 5.07
2	2	2	4	4
D_{4h}^{18} - I4/mcm				
2Ba stat.in 4(a) 4Al in 4(b) 8Te in 8(h) x = 0.168	2Ba stat.in 4(a) 4Ga in 4(b) 8Te in 8(h) x = 0.168	2Ba stat.in 4(a) 4In in 4(b) 8Te in 8(h) x = 0.176	4Na in 4(a) 4In in 4(b) 8Te in 8(h) x = 0.180	4K in 4(a) 4In in 4(b) 8Te in 8(h) x = 0.177
0.091	0.112	0.107	0.089	0.085

Tab.2 Kristallographische Daten der Verbindung $Ba_7Al_6Te_{16}$

Kristallsystem	tetragonal
Gittertyp	TlSe - Typ
Achsen (Å)	a = 34.24 ± 0.08
	c = 6.70 ± 0.02
Volumen der EZ $(Å)^3$	7855.5
Dichte exp. g/cm^3	d = 5.22
röntg. g/cm^3	d = 5.35
Zahl der Formeleinh. in der EZ	8
Raumgruppe	D_4^1 - P422

Besetzte Punktlagen:

27 Ba stat.	in 8(p)	mit	x = 0.375	y = 0.125	z = 0
	in 4(j)	mit	x = 0.125		
	in 4(j)	mit	x = 0.25		
	in 4(j)	mit	x = 0.375		
	in 4(o)	mit	x = 0.25		
	in 4(l)	mit	x = 0.25		
	in 2(e)				
	in 1(c)				
	in 1(a)				

29 Ba stat.	in 8(p)	mit	x = 0.375	y = 0.125	z = 0.5
	in 4(k)	mit	x = 0.125		
	in 4(k)	mit	x = 0.25		
	in 4(k)	mit	x = 0.375		
	in 4(m)	mit	x = 0.25		
	in 4(n)	mit	x = 0.25		
	in 2(f)				
	in 1(d)				
	in 1(b)				

⌜	in 8(p)	mit	x = 0.125	y = 0.25	z = 0
24 Al	in 8(p)	mit	x = 0.125	y = 0.25	z = 0.5
stat.	in 8(p)	mit	x = 0.25	y = 0.375	z = 0
⌞	in 8(p)	mit	x = 0.25	y = 0.375	z = 0.5

⌜	in 4(m)	mit	x = 0.125
8 Al	in 4(l)	mit	x = 0.125
stat.	in 4(o)	mit	x = 0.375
⌞	in 4(n)	mit	x = 0.375

4 Al	in 4(o)	mit	x = 0.125
4 Al	in 4(n)	mit	x = 0.125
4 Al	in 4(m)	mit	x = 0.375
4 Al	in 4(l)	mit	x = 0.375

8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.042	y = 0.083	z = 0.25
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.042	y = 0.167	z = 0.75
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.083	y = 0.208	z = 0.25
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.167	y = 0.208	z = 0.75
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.292	y = 0.083	z = 0.25
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.292	y = 0.167	z = 0.75
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.333	y = 0.042	z = 0.25
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.333	y = 0.208	z = 0.75
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.417	y = 0.042	z = 0.25
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.417	y = 0.208	z = 0.75
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.458	y = 0.083	z = 0.75
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.458	y = 0.167	z = 0.25
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.417	y = 0.458	z = 0.75
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.333	y = 0.458	z = 0.25
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.292	y = 0.417	z = 0.75
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.292	y = 0.333	z = 0.25

Tab.3 Kristallographische Daten der Verbindungen $ABTe_2$ und AB_2Te_4 (A = Li,Na,K,Mg,Ca und B = Al,Ga,In)

Verbindung	$MgAl_2Te_4$	$MgGa_2Te_4$	$MgIn_2Te_4$	$CaAl_2Te_4$
Kristallsystem	monoklin		tetragonal	trigonal
Gittertyp	ZnS - Variante		Chalkopyrit	-.-
Achsen (Å)	a = 8.52 b = 8.52 c = 48.88 β = 90°	a = 8.22 b = 8.22 c = 48.96 β = 90°	a = 6.15 c = 12.30	a = 8.53 c = 17.95
Volumen der EZ $(Å)^3$	3401	3308	465.3	561.1
Dichte exp. g/cm^3 röntg. g/cm^3	d = 4.28 d = 4.41	d = 4.95 d = 5.02	d = 5.39 d = 5.45	d = 5.16 d = 5.37
Zahl der Formeleinh. in der EZ	16	16	2	3
Raumgruppe	-.-	-.-	D_{2d}^{12} - $I\bar{4}$ 2d	-.-
Punktlagen			2Mg stat.in 4(a) 4In in 4(b) 8Te in 8(d) x = 0.250	
R - Wert (Mittelwert)			0.105	

Tab.3 (Fortsetzung)

$LiAlTe_2$	$NaAlTe_2$	$NaGaTe_2$	$KAlTe_2$	$KGaTe_2$
trigonal	tetragonal		orthorhombisch	
-.-	-.-		-.-	
a = 8.55 c = 17.79	a = 8.22 c = 29.59	a = 8.24 c = 29.75	a = 8.34 b = 8.34 c = 64.5	a = 8.34 b = 8.34 c = 64.4
562.3	1999	2020	4498	4480
d = 4.85 d = 5.12	d = 3.95 d = 4.03	d = 4.44 d = 4.53	d = 3.72 d = 3.80	d = 4.19 d = 4.30
6	16	16	32	32
-.-	-.-	-.-	-.-	-.-

Die Phasen $NaAlTe_2$, $NaGaTe_2$, $KAlTe_2$ und $KGaTe_2$ fallen in rotgefärbten Platten an, die sich an der Luft durch Zersetzung sofort grau verfärben. Gegen Wasser, Säuren und Basen sind sie unbeständig. Eine vollständige Strukturbestimmung steht noch aus. Alle schweren Atome liegen auf Linien parallel der c-Achse mit den speziellen Fußpunkten 0,1/2 1/2,0 1/2,1/2 0,1/4 1/4,0 1/4,1/4 1/4,1/2 1/2,1/4. Die kristallographischen Daten sind in Tab.3 zusammengefaßt.

Versucht man nach einem Vorschlag von F.P.GLASSER und L.S.DENT GLASSER das Auftreten verschiedener Strukturen bei diesen Verbindungen gleichen Formeltyps allein durch die Abhängigkeit vom Radienverhältnis der Kationen her zu deuten, so ist dies bezüglich der hier neu dargestellten ternären Erdalkali- und Alkalitelluride möglich. Zieht man jedoch die von H.HAHN beschriebenen ternären Telluride der B - Metalle hinzu, so versagt dieses Modell: Bei all diesen Verbindungen werden völlig unabhängig von dem jeweiligen Radienverhältnis der Kationen ausschließlich Zinkblendevarianten mit tetraedrischer Koordination der Kationen beobachtet. Daraus folgt eindeutig, daß die Größenverhältnisse nur eine zweitrangige Bedeutung haben und das entscheidende und strukturbestimmende Kriterium im Bindungscharakter der diese Verbindungen aufbauenden Atome liegt. Nach L.PAULING läßt sich dieser Bindungscharakter aus den Elektronegativitätsdifferenzen der Bindungspartner abschätzen. Daraus folgt für die Elemente der 3. Hauptgruppe, für die B - Metalle und für das Erdalkalimetall Magnesium gegenüber dem Tellur ein weitgehend kovalenter Bindungscharakter, der in den für diese Verbindungen beobachteten Strukturen mit ausschließlich tetraedrischer Koordination der Kationen klar zu Tage tritt. Für die restlichen Erdalkali- und Alkalielemente errechnet sich dagegen schon ein deutlich ionogener Charakter der Bindung gegenüber Tellur. In wiefern das Gitter nun diesem unterschiedlichen Charakter der an der Verbindung beteiligten Kationen Rechnung trägt, zeigt sich besonders anschaulich beim TlSe - Typ, in welchem die meisten der hier beschriebenen Verbindungen kristallisieren: Auf Grund des weitgehend kovalenten Bindungscharakters der Al,

Ga bzw. In-Te - Bindung wird ein kovalentes Teilgitter in Form von (Al,Ga bzw. $InTe_2)^-$ - Tetraederketten entsprechend dem isosteren SiS_2 aufgebaut.Diese Ketten sind so zueinander angeordnet,daß große antiprismatische Lücken entstehen, die die Erdalkali- bzw. Alkaliionen aufnehmen und die die Ladung dieser Ketten kompensieren.Diese Tetraederketten sind strukturbestimmend und legen die Größe dieser antiprismatischen Lücken fest.Wenn nun die Kationen,die diese in der Größe vorgegebenen Lücken besetzen sollen,zu klein werden,wie beispielsweise das Kalzium oder Lithium,so wird das Gitter instabil und klappt zu bisher unbekannten Gittertypen um.Demnach müssen strukturelle Übergänge zwischen den rein tetraedrischen Strukturen (Zinkblendevarianten) und dem TlSe - Typ vorhanden sein.

C Die dargestellten Verbindungen

Literaturübersicht

Oxidische Verbindungen der allgemeinen Stöchiometrie $A^{I}B^{III}O_2$ bzw. $A^{II}B_2^{III}O_4$ (mit A^{I} = Alkalimetall, A^{II} = Erdalkalimetall, B^{III} = Element der 3.Hauptgruppe) sind zum Teil bereits bekannt (Tab.4 und 5). Ihre Strukturen sind - soweit bisher untersucht - sehr variationsreich. Von den entsprechenden Sulfiden und Seleniden sind bisher nur vereinzelt Vertreter beschrieben worden (Tab.4 und 5). Analoge Telluride sind bisher nicht publiziert. Sie sind Ziel dieser Arbeit.

Tab.4 In der Literatur beschriebene ternäre Chalkogenide der Alkalimetalle mit den Elementen der 3.Hauptgruppe Al, Ga und In.

Verbindg.	(Lit.)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Kristallsystem	Struktur
$LiAlO_2$	(5)	5.18		6.31	tetragonal	-.-
$LiGaO_2$	(6)	5.01	6.37	5.40	rhombisch	-.-
$LiInO_2$	(7)	4.31		9.35	tetragonal	α-$LiFeO_2$-Typ
$NaAlO_2$	(5)	5.38	5.22	7.07	orthorhomb.	-.-
	(5)	5.33		7.06	tetragonal	-.-
$NaGaO_2$	(9)	5.30	5.51	7.20	orthorhomb.	β-$NaFeO_2$-Typ
$NaInO_2$	(7)	3.23		16.35	rhomboedr.-hex.	α-$NaFeO_2$-Typ
$KAlO_2$	(62)	7.69			kubisch	β-Cristoballit
$KGaO_2$	(9)	5.51	11.07	15.81	orthorhomb.	verzerrter β-Cristoballit
$KInO_2$	(6)	3.29		18.29	rhomboedr.-hex.	α-$NaFeO_2$-Typ
$LiInS_2$	(8)	6.5	6.89	8.06	orthorhomb.	-.-
$NaInS_2$	(8)	3.80		19.89	rhomboedr.-hex.	α-$NaFeO_2$-Typ
$KInS_2$	(10)	15.64	10.88	11.16	monoklin($=103^{o}$)	-.-
$RbInS_2$	(10)	15.64	11.10	11.09	monoklin($=100^{o}$)	-.-
$CsInS_2$	(10)	16.08	11.14	11.31	monoklin($=101^{o}$)	-.-

Tab.5 In der Literatur beschriebene ternäre Chalkogenide der Erdalkalimetalle mit den Elementen der 3.Hauptgruppe Al,Ga und In.

Verbindg.	(Lit.)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Kristallsystem	Struktur
$MgAl_2O_4$	(11)	8.03			kubisch	Spinell
$MgGa_2O_4$	(12)	8.28			kubisch	Spinell
$CaAl_2O_4$	(14)	17.44	15.02	8.01	orthorhomb.	-.-
	(49)	8.34	8.06	15.25	monoklin (β=90°)	verzerrter Tridymit (?)
$CaGa_2O_4$	(50)	7.73	9.14	10.36	orthorhomb.	-.-
	(50)	5.32	14.38	16.82	orthorhomb.	-.-
	(50)	7.86	8.90	10.55	monoklin (β=93°)	-.-
$CaIn_2O_4$	(15)	9.65	11.30	3.21	orthorhomb.	-.-
$SrAl_2O_4$	(45)	?	?	?	hexagonal	-.-
$SrGa_2O_4$	(12)	4.04?			kubisch	Perovskit
	(45)	17.94		8.42	hexagonal	-.-
$SrIn_2O_4$	(15)	?	?	?	orthorhomb.	-.-
$BaAl_2O_4$	(33)	10.74?		8.67?	hexagonal	-.-
	(51)	5.23		8.76	hexagonal	Tridymit
$BaGa_2O_4$	(33)	10.74		8.67	hexagonal	-.-
$BaIn_2O_4$	(15)	5.90		10.26	rhomboedr.-hex.	-.-
$MgAl_2S_4$	(13)	12.22			rhomboedr.(α=17°17')	-.-
$SrAl_2S_4$	(16)	10.21	10.46	6.04	orthorhomb.	-.-
$SrAl_2Se_4$	(16)	10.79	10.82	6.28	orthorhomb.	-.-
$SrGa_2Se_4$	(16)	10.73	10.87	6.39	orthorhomb.	-.-

In dieser Arbeit steht der strukturelle Aspekt im Vordergrund.Es sollten keine Versuche zur thermodynamischen Stabilität der gefundenen Phasen unternommen werden.Es bleibt daher offen,ob die dargestellten Verbindungen Hoch-

.emperaturphasen darstellen.oder ob sie durch geringe Anteile von Fremdionen
stabilisiert sind.Analoges gilt für viele andere Phasen der Tabellen 4 und 5.

1. Varianten des TlSe - Typs

1.1 Die Verbindungen $SrAl_2Te_4$, $SrGa_2Te_4$, $SrIn_2Te_4$, $BaAl_2Te_4$, $BaGa_2Te_4$ und $BaIn_2Te_4$.

1.1.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Phasen entstanden rein beim 12 stündigen Erhitzen der Elemente Erdalkalimetall, Element der 3. Hauptgruppe und Tellur im Molverhältnis 1:2:4 auf 1000°C in einer mit Argon beschickten und anschließend evakuierten Quarzampulle im elektrischen Ofen. Die Reguli bestanden aus ineinander verfilzten stäbchenförmigen Kristallen. Im frischen Zustand zeigten die Aluminium- und Galliumverbindungen dabei eine - je nach Schichtdicke - hellrote bis dunkelrote Farbe, die Indiumverbindungen waren metallisch-grau. An der Luft überziehen sich die Kristalle sehr schnell mit metallisch-glänzendem Tellur. Von Wasser, Säuren und Basen werden die Verbindungen zersetzt. Die Reguli waren optisch einheitlich, die Pulveraufnahmen aus verschiedenen Bruchstücken waren jeweils identisch (vergl. Anhang S.74). Die Dichtebestimmungen wurden nach der Pyknometermethode mit Toluol als Pyknometerflüssigkeit durchgeführt (Tab.7). Ihre chemischen optischen und physikalischen Eigenschaften sind in Tab.6 zusammengefaßt. Zur Analyse vergleiche Anhang S.74.

1.1.2 Kristallographische Daten

Über Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen ($CuK\alpha$) sowie Precessionaufnahmen ($MoK\alpha$) wurden die kristallographischen Daten dieser Verbindungen hergeleitet; sie sind in Tab.7 zusammengefaßt.

Verbindung	$SrAl_2Te_4$	$SrGa_2Te_4$	$SrIn_2Te_4$	$BaAl_2Te_4$	$BaGa_2Te_4$	$BaIn_2Te_4$
Kristallform	vierseitige Prismen	vierseitige Prismen	vierseitige Prismen	vierseitige Prismen	vierseitige Prismen	vierseitige Prismen
Farbe	hellrot	rot	metallisch-grau	rot	dunkelrot	metallisch-grau
Geruch	stechend-scharf(H_2Te)	unangenehm (H_2Te)	fast geruch-los	stechend-scharf(H_2Te)	unangenehm (H_2Te)	fast geruch-los
Härte	———	nimmt zu ——→		———	nimmt zu ——→	
Luftempfind-lichkeit	———	nimmt ab ——→		———	nimmt ab ——→	
Säurebestän-digkeit	———	nimmt zu ——→		———	nimmt zu ——→	
Basenbestän-digkeit	———	nimmt zu ——→		———	nimmt zu ——→	

Tab.6 Chemische,optische und physikalische Eigenschaften der Verbindungen $A^{II}B^{III}_2Te_4$
(A^{II} = Sr,Ba und B^{III} = Al,Ga,In)

Tab.7 Kristallographische Daten der Phasen AB_2Te_4 (A = Sr,Ba und B = Al,Ga,In)

Verbindung	$SrAl_2Te_4$	$SrGa_2Te_4$	$SrIn_2Te_4$	$BaAl_2Te_4$	$BaGa_2Te_4$	$BaIn_2Te_4$
Kristallsystem	tetragonal					
Gittertyp	TlSe - Typ					
Achsen (Å) (±0.02)	a = 8.25 c = 6.72	a = 8.21 c = 6.75	a = 8.27 c = 7.22	a = 8.50 c = 6.72	a = 8.42 c = 6.78	a = 8.44 c = 7.20
Volumen der Ez ($Å^3$)	457.4	455.0	493.8	485.5	480.7	512.9
Dichte exp.g/cm^3 röntg.g/cm^3	d = 4.65 d = 4.74	d = 5.33 d = 5.38	d = 5.49 d = 5.56	d = 4.52 d = 4.65	d = 5.35 d = 5.44	d = 5.63 d = 5.81
Zahl der Formeleinh. in der EZ	2	2	2	2	2	2
Raumgruppe	D_{4h}^{18} - I4/mcm					
Punktlagen	2Sr stat. in 4(a) 4Al in 4(b) 8Te in 8(h) x = 0.168	2Sr stat. in 4(a) 4Ga in 4(b) 8Te in 8(h) x = 0.168	2Sr stat. in 4(a) 4In in 4(b) 8Te in 8(h) x = 0.175	2Ba stat. in 4(a) 4Al in 4(b) 8Te in 8(h) x = 0.168	2Ba stat. in 4(a) 4Ga in 4(b) 8Te in 8(h) x = 0.168	2Ba stat. in 4(a) 4In in 4(b) 8Te in 8(h) x = 0.176
R - Wert (Mittelwert)	0.126	0.126	0.107	0.091	0.112	0.107

1.1.3 Strukturbestimmung

Mit den visuell abgeschätzten Intensitäten des (hk0) - Äquators wurde zunächst im Fall des $SrAl_2Te_4$ eine Pattersonprojektion in die u,v - Ebene gerechnet (Abb.1).Aus diesem Pattersonbild wurden die Tellurparameter sowie die Lagen der Erdalkaliionen hergeleitet.Sie führen zu einem Strukturbild,das als eine Variante des TlSe - Typs aufgefaßt werden kann.Für die jeweiligen anderen isotypen Phasen wurden dem $SrAl_2Te_4$ entsprechend die Atomparameter gewählt und über programmierte trial - and - error - cyclen optimiert[x)] (58).Die Absorption wurde nach der zylinderförmigen Kristallform korrigiert[x)].Die gefundenen Parameter sind in Tab.7 für alle Verbindungen mitaufgeführt.Die beobachteten und berechneten Strukturamplituden finden sich im Anhang II Tab.21,22.23,24,25,26.

1.1.4 Strukturbeschreibung

Die Projektion der für die Verbindungen AB_2Te_4 (mit A = Sr,Ba und B = Al,Ga,In) gefundenen Struktur ist in Abb.2 dargestellt.Die Atomabstände und Bindungswinkel finden sich in Tab.8.

Die Erdalkaliatome befinden sich im Mittelpunkt quadratischer Antiprismen,die von jeweils acht Telluratomen gebildet werden (Abb.3).Die antiprismatischen Lücken werden dabei nur hälftig statistisch von Strontium bzw. Barium besetzt.Gegenüber der KZ 8 der zweiwertigen Kationen,weisen die dreiwertigen Kationen von Aluminium,Gallium und Indium die KZ 4 auf.Sie befinden sich in den Zentren leicht deformierter Tellurtetraeder (Abb.4).Die Tellurtetraeder sind über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft und bilden Tetraederketten parallel zur c - Achse aus (Abb.8).

x) vergl.Anhang S.79-82

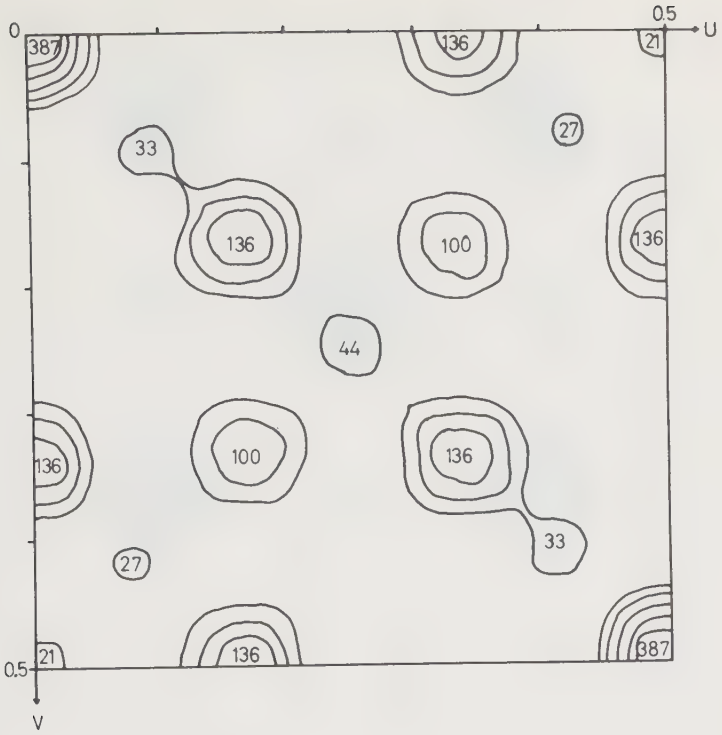


Abb.1 Pattersonprojektion von $SrAl_2Te_4$ in die u,v - Ebene

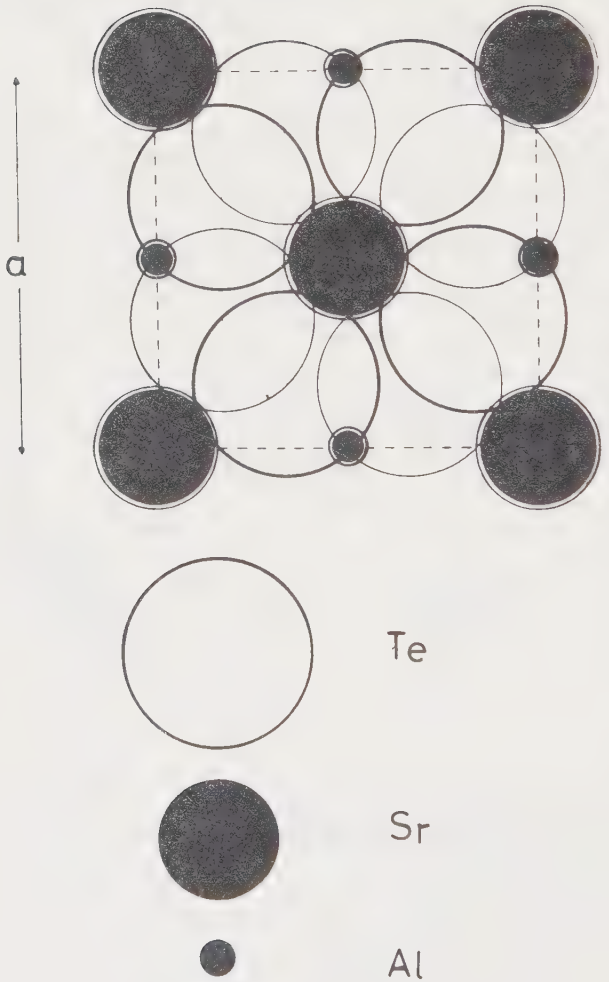


Abb.2 Projektion der Kristallstruktur von $SrAl_2Te_4$ auf die a,a - Ebene

Tab.8 Die Atomabstände und Winkel in den Phasen AB_2Te_4
(mit A = Sr,Ba und B = Al,Ga,In)

Verbindung	$SrAl_2Te_4$	$SrGa_2Te_4$	$SrIn_2Te_4$	$BaAl_2Te_4$	$BaGa_2Te_4$	$BaIn_2Te_4$
A - A B - B = c/2	3.36 Å	3.37 Å	3.61 Å	3.36 Å	3.39 Å	3.60 Å
A - B = a/2	4.12 Å	4.10 Å	4.13 Å	4.25 Å	4.21 Å	4.22 Å
Te - A	3.50 Å	3.49 Å	3.55 Å	3.58 Å	3.56 Å	3.59 Å
Te - B	2.58 Å	2.58 Å	2.72 Å	2.63 Å	2.62 Å	2.77 Å
Te - Te (d)	4.34 Å	4.32 Å	4.32 Å	4.47 Å	4.43 Å	4.40 Å
Te - Te (e)	3.87 Å	3.88 Å	4.01 Å	3.90 Å	3.91 Å	4.01 Å
Te - Te (f)	4.36 Å	4.36 Å	4.62 Å	4.41 Å	4.42 Å	4.67 Å
Te - Te (g)	3.92 Å	3.90 Å	4.09 Å	4.04 Å	4.00 Å	4.20 Å
$Te_2^A Te_4$	77°	77°18'	81°26'	76°	76°34'	80°58'
$Te_2^A Te_3$	67°	67°25'	68°56'	65°55'	66°36'	67°53'
$Te_2^A Te_1$	76°40'	76°28'	75°	77°20'	76°57'	75°28'
$Te_2^B Te_5$	98°48'	98°17'	97° 8'	100°30'	99°26'	98°48'
$Te_2^B Te_6$	115° 5'	115°20'	115°54'	114° 8'	114°43'	115° 2'
$Te_5^{Te_2}Te_6$	63°19'	63°27'	63°46'	62°45'	63° 4'	63°15'
$Te_5^{Te_6}Te_2$	53°22'	53° 6'	52°28'	54°30'	53°52'	53°30'
$Te_2^{Te_4}Te_3$	52°47'	53°	53°10'	52°	52°30'	52°20'
$Te_2^{Te_3}Te_4$	63°48'	64°	67°20'	63°10'	63°35'	67°14'
$Te_3^{Te_2}Te_4$	63°25'	63°	59°28'	64°50'	63°55'	60°16'

Die Indizes beziehen sich auf die Abb.3 und 4.

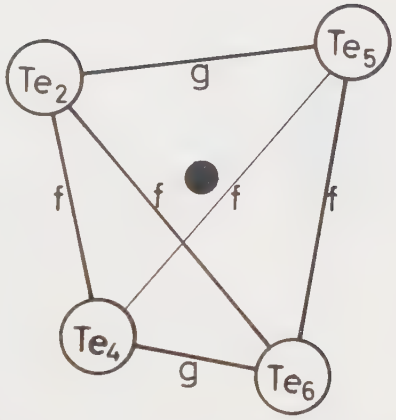


Abb.3 Koordinationspolyeder um die Aluminium-,Gallium- und Indiumatome

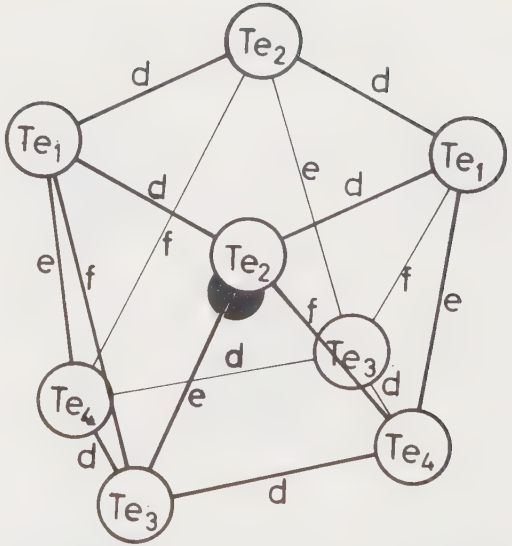


Abb.4 Koordinationspolyeder um die Barium-,Strontium-,Natrium- und Kaliumatome

Die Indizes beziehen sich auf die Tab.8,10 und 12

1.2 Die Phase $Ba_7Al_6Te_{16}$

1.2.1 Darstellung und Charakterisierung

Bei den anfänglichen Untersuchungen im System Barium (Strontium) - Aluminium - Tellur wurde nicht in geschlossenen Quarzampullen gearbeitet, sondern in offenen Korundtiegeln. Proben mit einer Einwaage nach der Stöchiometrie $BaAl_2Te_4$ wurden im elektrischen Ofen auf 1000°C aufgeheizt und 12 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde der Ansatz bei 700°C 24 Stunden getempert und dann langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Der Regulus erschien einheitlich, doch im kühleren Teil des Sillimanitrohres hatte sich ein schwarzes Sublimat abgeschieden. Die analytische Untersuchung des Regulus führte zu einer stöchiometrischen Zusammensetzung Ba:Al:Te wie 7:6:16. Demnach war die Schmelze durch Absublimieren von Al_2Te_3 (19) an Aluminium und Tellur verarmt, wodurch es umgekehrt zu einer Anreicherung von Barium kam. Gezielte Ansätze nach dieser Stöchiometrie in abgeschmolzenen Quarzampullen (vergl. Anhang I S.73) ergaben identische Präparate. Die Dichte wurde nach der Pyknometermethode mit Toluol als Pyknometerflüssigkeit zu 5.22 g/cm^3 bestimmt. In den chemischen, optischen und physikalischen Eigenschaften entspricht die Verbindung weitgehend der Phase $BaAl_2Te_4$.

1.2.2 Kristallographische Daten

Nach Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen ($CuK\alpha$) kristallisiert die Phase $Ba_7Al_6Te_{16}$ tetragonal mit den Achsen

$$a = 34.24 \pm 0.08 \text{ Å} \quad \text{und} \quad c = 6.70 \pm 0.02 \text{ Å}$$

Mit der experimentellen Dichte errechnen sich 8 Formeleinheiten in dieser Elementarzelle ($d_{röntg.} = 5.35$ g/cm^3). Die kristallographischen Daten sind in Tab.9 zusammengefaßt.

1.2.3 Strukturbestimmung

Die Einkristallaufnahmen mit tetragonaler Symmetrie zeigen in der Intensität sehr unterschiedliche Reflexe.Bezüglich der starken Reflexe finden sich im reziproken Gitter die gleichen Auslöschungsbedingungen wie für die Phase $BaAl_2Te_4$. Während sich auf dem (hk0) - Äquator (Abb.5) keine Überstrukturreflexe finden, beobachtet man auf sehr stark belichteten Aufnahmen der ersten Schichtlinie (CuKα) schwache,aber sehr charakteristische Überstrukturreflexe,die in Abb.6 bezüglich ihrer Lage im reziproken Gitter dargestellt sind.Sie heben die ursprüngliche Innenzentrierung der $BaAl_2Te_4$ - Elementarzelle auf und bedingen eine Vervierfachung der a - Achse.Aus ihrer geringen Intensität folgt,daß das Teilgitter der schweren Telluratome,der idealen kleinen Zelle entspricht und nur die Kationen andersartig in den Tetraeder- bzw. antiprismatischen Lücken verteilt sind. Eine intensitätsmäßige Abstufung dieser Überstrukturreflexe zueinander war wegen des infolge der langen Belichtungszeit sehr starken Untergrunds nicht möglich.Im folgenden wurde daher versucht,das sehr charakteristische Reflexmuster innerhalb des reziproken Gitters zu deuten (Abb.6).

Die Verwendung moderner Rechenautomaten gestattete zur Bestimmung der Kationenlagen folgendes Verfahren.Es wurden die Beiträge,die jede "Lücke" zum Strukturfaktor liefert separat gerechnet und tabelliert.Dabei ist der Beitrag der Strukturamplitude selbst zunächst unberücksichtigt geblieben und es wurden nur die Vorzeichen gleicher Streubeträge aufgeführt.Dieses Verfahren ist in diesem speziellen Fall einfach überschaubar und zunächst unabhängig von der Raumgruppenbetrachtung.

Die Strukturamplitude berechnet sich nach:

$$F_{hkl} = f_r \cdot e^{2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r)} \qquad \text{(für das Atom r)}$$

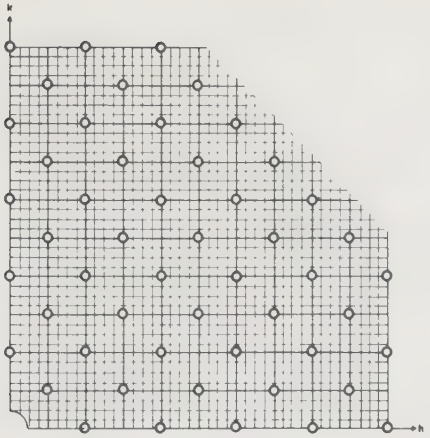


Abb.5 (hk0) - Äquator im reziproken Gitter der Phase $Ba_7Al_6Te_{16}$

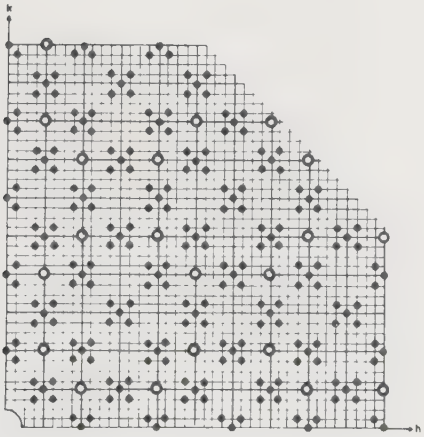


Abb.6 (hkl) - 1. - Schichtlinie im reziproken Gitter der Phase $Ba_7Al_6Te_{16}$ Die Überstrukturreflexe sind durch schwarze Punkte dargestellt.

($\begin{smallmatrix} \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \end{smallmatrix}$ = "Karo")

f_r ist die Atomformamplitude,hkl sind die Millerschen Indizes und x,y,z die Koordinaten des Atoms.

Der komplexe Ausdruck für die Strukturamplitude läßt sich in einen Real- und einen Imaginärteil aufspalten.Es gilt:

$$F_{hkl} = \underbrace{f_r.\cos 2\pi(hx_r+ky_r+lz_r)}_{\text{Realteil}} - \underbrace{i.f_r.\sin 2\pi(hx_r+ky_r+lz_r)}_{\text{Imaginärteil}}$$

Der Streubeitrag zur Intensität des Reflexes ist proportional F^2_{hkl}.Die Streubeiträge der einzelnen "Lücken" wurden nun so kombiniert,daß das gefundene Reflexmuster gedeutet werden konnte.Die hieraus abgeleitete Atomverteilung ist im Einklang mit der Symmetrie der Raumgruppe D^1_4 - P422.In der großen Zelle sind neben den bereits fixierten 128 Te-Atomen,48Al-Atome und 56 Ba-Atome zu lokalisieren.Die Überstrukturreflexe,die die Ecken der "Karos" auf der ersten Schichtlinie des reziproken Gitters (Abb.6) bilden,lassen sich durch eine spezielle Besetzung der Tetraederlücken durch Aluminium deuten:Es sitzen dabei 8 Aluminiumatome (mit z = 0) auf den Punktlagen 4(o) mit x = 0.125 und 4(l) mit x = 0.375 und weiteren 8 Aluminiumatomen (mit z = 1/2) auf den Punktlagen 4(n) mit x = 0.125 und 4(m) mit x = 0.375.Durch diese Bedingung erhält man die Ecken der "Karos" auf der ersten Schichtlinie,gleichgültig,ob man - Fall 1 - die restlichen 32 Aluminiumatome statistisch auf die verbleibenden 48 Tetraederlücken verteilt oder ob man - Fall 2 - die Punktlagen,die sich aus den obigen vierzähligen Punktlagen durch Verschieben mit z = 1/2 ergeben,frei läßt und dafür die verbleibenden 32 Tetraederlücken ganz mit Aluminiumatomen auffüllt.In beiden Fällen jedoch würde man auf dem Äquator ebenfalls eine Überstruktur feststellen müssen.Da aber auf dem Äquator keine Überstrukturreflexe beobachtet werden,müssen sämtliche Paare von Tetraederlücken,die sich nur im z - Parameter um 1/2 unterscheiden,gleich schwer besetzt werden.Dies hat zur Folge,daß die im Fall 2 freien Punktlagen statistisch zur Hälfte besetzt werden müssen und die

nun noch verbleibenden weiteren 24 Aluminiumatome statistisch auf die übrigen 32 Tetraederlücken verteilt sind.

Die Reflexe in den Zentren der "Karos" entstehen durch eine unterschiedliche statistische Besetzung der antiprismatischen Lücken mit z = 0 und z = 1/2. Da die Intensität dieser Reflexe - soweit erkennbar - etwa denen entspricht, die die Ecken der "Karos" ausbilden,so muß die unterschiedliche Besetzungsdichte sehr gering sein.Dies erreicht man,wenn man die 32 antiprismatischen Lücken mit z = 0 statistisch mit 27 Bariumatomen und die 32 antiprismatischen Lücken mit z = 1/2 statistisch mit den restlichen 29 Bariumatomen besetzt.Diese Reflexe werden also durch den Streubeitrag von nur zwei Bariumatomen bedingt. Die beobachteten und berechneten Strukturamplituden finden sich im Anhang II Tab. 28.

Tab.9 Kristallographische Daten der Phase $Ba_7Al_6Te_{16}$

Kristallsystem	tetragonal
Gittertyp	TlSe - Typ
Achsen (Å)	a = 34.24 ± 0.08
	c = 6.70 ± 0.02
Volumen der EZ $(Å)^3$	7855.5
Dichte exp. g/cm^3	d = 5.22
röntg. g/cm^3	d = 5.35
Zahl der Formeleinh. in der EZ	8
Raumgruppe	D_4^1 - P422

Besetzte Punktlagen:

24 Al stat.	in 8(p)	mit	x = 0.125	y = 0.25	z = 0
	in 8(p)	mit	x = 0.125	y = 0.25	z = 0.5
	in 8(p)	mit	x = 0.25	y = 0.375	z = 0
	in 8(p)	mit	x = 0.25	y = 0.375	z = 0.5

Tab.9 (Fortsetzung)

8 Al stat.	in 4(m)	mit	x = 0.125	4 Al	in 4(o)	mit x = 0.125
	in 4(l)	mit	x = 0.125	4 Al	in 4(n)	mit x = 0.125
	in 4(o)	mit	x = 0.375	4 Al	in 4(m)	mit x = 0.375
	in 4(n)	mit	x = 0.375	4 Al	in 4(l)	mit x = 0.375
	in 8(p)	mit	x = 0.375		in 8(p)	mit x = 0.375
			y = 0.125			y = 0.125
			z = 0			z = 0.5
27 Ba stat.	in 4(j)	mit	x = 0.125	29 Ba stat.	in 4(k)	mit x = 0.125
	in 4(j)	mit	x = 0.25		in 4(k)	mit x = 0.25
	in 4(j)	mit	x = 0.375		in 4(k)	mit x = 0.375
	in 4(o)	mit	x = 0.25		in 4(m)	mit x = 0.25
	in 4(l)	mit	x = 0.25		in 4(n)	mit x = 0.25
	in 2(e)				in 2(f)	
	in 1(c)				in 1(d)	
	in 1(a)				in 1(b)	

8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.042	y = 0.083	z = 0.25
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.042	y = 0.167	z = 0.75
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.083	y = 0.208	z = 0.25
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.167	y = 0.208	z = 0.75
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.292	y = 0.083	z = 0.25
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.292	y = 0.167	z = 0.75
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.333	y = 0.042	z = 0.25
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.333	y = 0.208	z = 0.75
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.417	y = 0.042	z = 0.25
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.417	y = 0.208	z = 0.75
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.458	y = 0.167	z = 0.25
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.458	y = 0.083	z = 0.75
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.417	y = 0.458	z = 0.25
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.333	y = 0.458	z = 0.25
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.292	y = 0.417	z = 0.75
8 Te	in 8(p)	mit	x = 0.292	y = 0.333	z = 0.25

Tab.10 Die Atomabstände und Winkel in der Phase $Ba_7Al_6Te_{16}$

A - A B - B	3.35 Å	Te - Te (f)	4.42 Å	$Te_2^B Te_6$	113°50'
A - B	4.28 Å	Te - Te (g)	4.07 Å	$Te_5^{Te_2}Te_6$	62°43'
Te - A	3.60 Å	$Te_2^A Te_4$	75°42'	$Te_5^{Te_6}Te_2$	54°52'
Te - B	2.64 Å	$Te_2^A Te_3$	65°30'	$Te_2^{Te_4}Te_3$	51°45'
Te - Te (d)	4.50 Å	$Te_2^A Te_1$	77°28'	$Te_2^{Te_3}Te_4$	62°55'
Te - Te (e)	3.89 Å	$Te_2^B Te_5$	101° 4'	$Te_3^{Te_2}Te_4$	65°17'

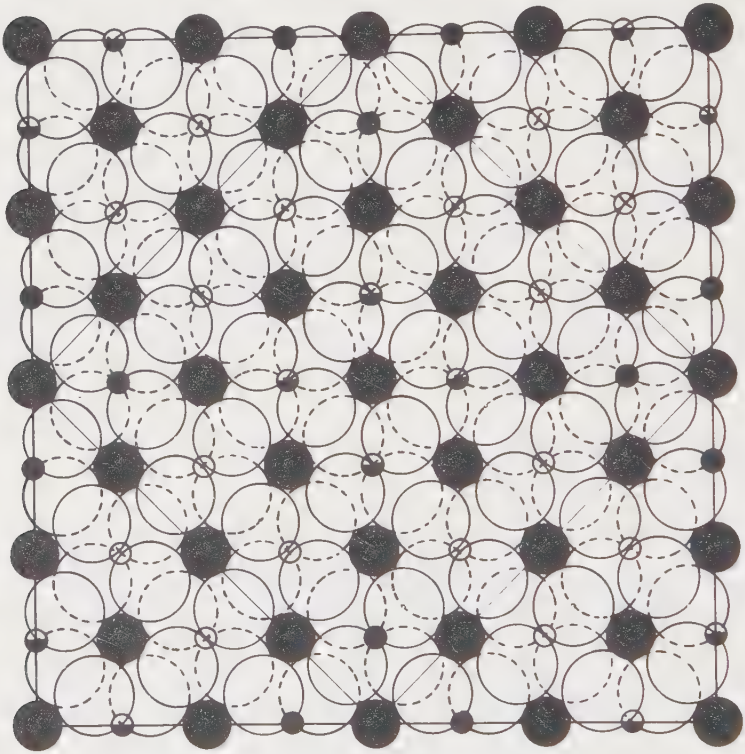
Die Indizes beziehen sich auf die Abb.3 und 4

1.2.4. Strukturbeschreibung

Die Packung der Telluratome ist derjenigen in der Phase $Ba_7Al_6Te_{16}$ völlig analog. In den Abb.7 und 8 ist die Atomanordnung in Schnitten parallel zur a,a - Ebene in den Höhen z = 0.00 und z = 0.50 dargestellt.Wie daraus ersichtlich werden in der Höhe z = 0.00 die Tetraederlücken 4(n) mit x = 0.125 und 4(m) mit x = 0.375 voll mit Aluminiumatomen besetzt,während die Lagen 4(o) mit x = 0.125 und 4(1) mit x = 0.375 nur hälftig und die verbleibenden 16 Tetraederlücken zu 75% statistisch durch Aluminium besetzt werden.Auf die 32 antiprismatischen Lücken verteilen sich insgesamt 27 Bariumatome.Auf der Höhe z = 0.50 hingegen werden die Punktlagen 4(o) mit x = 0.125 und 4(1) mit x = 0.375 voll durch Aluminiumatome besetzt,während die Punktlagen 4(m) mit x = 0.125 und 4(n) mit x = 0.375 nur hälftig und die übrigen 16 Tetraederlücken dagegen wieder ebenfalls zu 75% statistisch besetzt werden.Auf die 32 antiprismatischen Lücken dieser Schicht verteilen sich insgesamt 29 Bariumatome.

Die Atomabstände und Winkel sind in Tab.10 aufgeführt.Wie ein Vergleich mit der Normalstruktur zeigt,weichen die Werte nur geringfügig voneinander ab.

Abb.7 Atomanordnung in der Phase $Ba_7Al_6Te_{16}$. Schnitt parallel zur a,a - Ebene in der Höhe z = 0.00



Tellur auf z = 0.25, gestrichelt Tellur auf z = -0.25

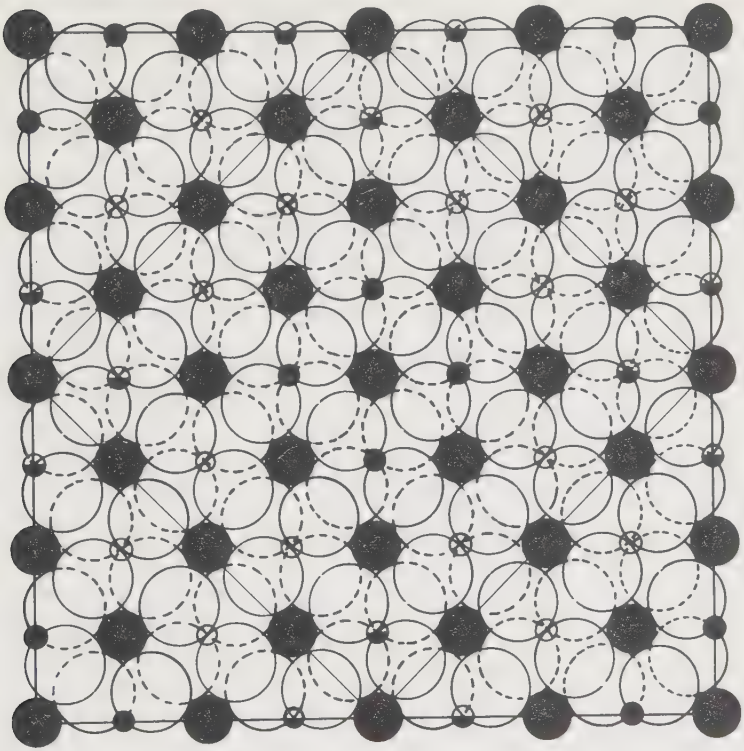
Barium stat. zu 91%

Aluminium

Aluminium stat. zu 75%

Aluminium stat. zu 50%

Abb.8 Atomanordnung in der Phase $Ba_7Al_6Te_{16}$. Schnitt parallel zur a,a - Ebene in der Höhe z = 0.50



Tellur auf z = 0.75, gestrichelt Tellur auf z = 0.25

Barium stat. zu 97%

Aluminium

Aluminium stat. zu 75%

Aluminium stat. zu 50%

Während die c - Achse innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen gleich ist, ist die Struktur in der a - Richtung gegenüber der Normalstruktur etwas aufgeweitet. Die Ursache dafür liegt in dem zusätzlichen Einbau von großvolumigen Bariumatomen, wodurch sich auch der Tellur - Bariumabstand etwas vergrößert.

Die Beschreibung der Struktur der Phase $Ba_7Al_6Te_{16}$ wäre auch in einer kleineren Elementarzelle mit $a' = \frac{a}{2}\sqrt{2}$ möglich wie aus den Abb.7 und 8 ersichtlich ist. Sie würde aber den Zusammenhang mit der Normalstruktur $BaAl_2Te_4$ - auf den es hier letztlich ankommt - nicht so deutlich wiedergeben.

1.3 Die Verbindungen $NaInTe_2$ und $KInTe_2$

1.3.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Phasen entstanden rein beim 12-stündigen Erhitzen von Natrium (Kalium), Indium und Tellur im Molverhältnis 1:1:2 auf 900°C in einer mit Argon beschickten und anschließend evakuierten Quarzampulle im elektrischen Ofen. Sie kristallisieren in grauen, metallisch glänzenden Platten. Beim vorsichtigen Zerschlagen der Reguli konnten gut ausgebildete Einkristalle in der Form vierseitiger quadratischer Prismen erhalten werden. Die Substanzen sind sehr spröde und fast geruchlos, nach längerem Stehen an der Luft verlieren sie ihren metallischen Glanz und erscheinen dunkelgrau bis fast schwarz. Von Wasser, Säuren und Basen werden sie unter anfänglicher Violettfärbung der Lösung zersetzt. Die Reguli waren optisch einheitlich, auch die Pulveraufnahmen verschiedener Regulusbruchstücke waren jeweils identisch. Die Dichtebestimmungen wurden nach der Pyknometermethode mit Toluol als Pyknometerflüssigkeit durchgeführt (Tab.11).

1.3.2 Kristallographische Daten

Über Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen (CuK_α) wurden die kristallographischen Daten dieser Verbindungen hergeleitet, sie sind in Tab.13 zusammengefaßt.

1.3.3 Strukturbestimmung

Für beide Phasen werden die gleichen Auslöschungsbedingungen beobachtet, auch der allgemeine Intensitätsverlauf weist große Ähnlichkeiten auf. Demnach sind $NaInTe_2$ und $KInTe_2$ isotyp. Die Lage sowie die Intensitätsabfolge der Reflexe zeigt desweiteren eine große Ähnlichkeit mit der Phase $SrAl_2Te_4$. Eine Deutung der Intensitäten gelingt auch hier wiederum mit einem Strukturvorschlag, der dem von J.A.A. KEETELAAR (17) aufgestellten TlSe-(B37)-Typ entspricht. Es wurden die

für die Phase $SrAl_2Te_4$ aufgefundenen Atomparameter herangezogen und über programmierte trial - and - error - cyclen (58) optimiert.Die Absorption wurde nach der zylinderförmigen Kristallform korrigiert.Die beobachteten und berechneten Strukturamplituden sind im Anhang II Tab. 27,28 aufgeführt

Tab. 11 Kristallographische Daten der Phasen $NaInTe_2$ und $KInTe_2$

Verbindung	$NaInTe_2$	$KInTe_2$
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Achsen (Å) (± 0.02)	a = 8.33	a = 8.52
	c = 7.27	c = 7.39
Volumen der EZ $(Å)^3$	504.5	536.4
Dichte exp. g/cm^3	d = 4.98	d = 4.99
röntg. g/cm^3	d = 5.16	d = 5.07
Zahl der Formeleinh.in der EZ	4	4
Raumgruppe	D_{4h}^{18} - I4/mcm	D_{4h}^{18} - I4/mcm
Punktlagen	4 Na in 4(a)	4 K in 4(a)
	4 In in 4(b)	4 In in 4(b)
	8 Te in 8(h)	8 Te in 8(h)
	x = 0.180	x = 0.177
R-Wert (Mittelwert)	0.089	0.085

1.3.4 Strukturbeschreibung

Die Alkaliionen befinden sich im Mittelpunkt quadratischer Antiprismen,die von jeweils acht Telluratomen gebildet werden (Abb.4).Die antiprismatischen Lücken werden dabei entsprechend der Verbindung TlSe voll aufgefüllt.Die Indiumatome befinden sich in den Zentren leicht deformierter Tellurtetraeder.Die Atomabstände und Winkel sind in Tab.12 zusammengefaßt.

Tab.12 Die Atomabstände und Winkel in den Verbindungen $NaInTe_2$ und $KInTe_2$

Verbindung	$NaInTe_2$	$KInTe_2$		$NaInTe_2$	$KInTe_2$
A - A B - B	3.63 Å	3.69 Å	$Te_2^A Te_3$	68°15'	68°20'
A - B	4.16 Å	4.26 Å	$Te_2^A Te_1$	74°52'	75° 6'
Te - A	3.56 Å	3.64 Å	$Te_2^B Te_5$	98°48'	98°13'
Te - B	2.79 Å	2.82 Å	$Te_2^B Te_6$	115°5'	115°24'
Te - Te (d)	4.33 Å	4.44 Å	$Te_5^{Te_2} Te_6$	63°15'	63°25'
Te - Te (e)	3.99 Å	4.09 Å	$Te_5^{Te_6} Te_2$	53°30'	53°10'
Te - Te (f)	4.71 Å	4.77 Å	$Te_2^{Te_4} Te_3$	52°10'	52°40'
Te - Te (g)	4.24 Å	4.27 Å	$Te_2^{Te_3} Te_4$	69°	67°50'
$Te_2^A Te_4$	82°54'	81°50'	$Te_3^{Te_2} Te_4$	58°50'	59°30'

Die Indizes beziehen sich auf die Abb.3 und 4

1.4 Versuche zur Darstellung weiterer Varianten im TlSe - Typ

Wie aus Kapitel 1.1 ersichtlich,wird der TlSe - Typ auch dann ausgebildet,wenn die antiprismatischen Lücken nur hälftig statistisch (mit zweiwertigen Kationen) besetzt sind.Es stellte sich nun die Frage,ob auch der gleiche Strukturtyp erhalten bleibt,wenn man zwar die antiprismatischen Lücken voll besetzt,aber Leerstellen auf den Tetraederplätzen zuläßt.So könnte man z.B. die antiprismatischen Lücken mit einwertigen Kationen voll besetzen,die Tetraederlücken aber nur zu Dreiviertel mit vierwertigen Kationen auffüllen.Als Testsubstanz wurde die Verbindung $K_4Sn_3Te_8$ ausgewählt und dargestellt,da Sn^{4+} mit einem Ionenradius von 0.71 Å genau zwischen den Ionenradien von Ga^{3+} (0.62 Å) und In^{3+} (0.81 Å) liegt. Die Auswertung der Röntgendiagramme zeigte jedoch,daß die Phase in einem anderen Strukturtyp kristallisiert.

Andererseits - denkt man z.B. an das Auftreten von normalen und inversen Spinellen (30) - so stellt sich natürlich die Frage,ob es auch im TlSe - Typ möglich ist,die Tetraeder- und die antiprismatischen Lücken invers zu besetzen,d.h. die Tetraederlücken mit einwertigen Kationen und die antiprismatischen Lücken mit dreiwertigen Kationen.Wenn überhaupt,dann sollte man dies dadurch erreichen können,daß man dreiwertige Kationen mit sehr großem Ionenradius nimmt,die allein schon aus sterischen Gründen in den Tellurtetraedern keinen Platz mehr finden sollten und andererseits die einwertigen Kationen sehr klein wählt.Als Versuchssubstanzen wurden diesem Konzept entsprechend die Verbindungen $LiLaTe_2$ (Li^+:0.60 Å ,La^{3+}:1.15 Å) und $LiTlTe_2$ (Tl^{3+}:0.95 Å) dargestellt und untersucht. Diese Versuche führten jedoch ebenfalls zu anderen Strukturtypen und auch der Ersatz von Lithium durch Mg^{2+} (0.65 Å),das ja in seinen Verbindungen fast ausnahmslos in tetraedrischer Koordination kristallisiert,führte nicht zu einem inversen TlSe - Typ.

1.5 Diskussion

In den Tab.8,10 und 12 sind die Atomabstände in den neu aufgefundenen Phasen zusammengestellt.Es fällt auf,daß bei den Te-Te - Abständen in allen Verbindungen der Abstand e (Abb.4) mit durchschnittlich 3.95 Å jeweils deutlich kürzer ist als alle anderen in der Struktur auftretenden Te-Te - Abstände.Man könnte daraus zunächst als strukturbestimmendes Moment gewinkelte Te-Te - Ketten folgern (Abb.9) wie sie im Tellur-Elementgitter ausgebildet sind (30).Im Element beobachtet man jedoch mit 2.82 Å einen Te-Te - Abstand innerhalb der Kette,der um mehr als 1 Å kleiner ist als in den hier diskutierten Verbindungen,so daß eine Deutung des Gitters aus dieser Sicht nicht zutreffend erscheint.
In der Tab.13 sind die Alkali- und Erdalkali-Tellurabstände sowie die Abstände zwischen Tellur und den Elementen der 3.Hauptgruppe mit denen in den Strukturen der einfachen binären Telluride verglichen.Außerdem sind die Summen der Ionenradien (korrigiert nach der jeweiligen KZ) sowie die Abstände angegeben,die sich aus den von PAULING und HUGGINS für die Koordinationszahl 4 angegebenen kovalenten Radien errechnen.Die beobachteten Abstände zwischen Tellur und den Elementen der 3.Hauptgruppe liegen zwischen diesen theoretischen Werten,kommen aber letzteren (kovalenten Radiensummen) am nächsten,so daß für das Al-,Ga- bzw. In-Te - Teilgitter zumindest ein Anteil kovalenter Bindung anzunehmen ist,wie er auch bei den entsprechenden binären Phasen Ga_2Te_3 und In_2Te_3 (Al_2Te_3 ist strukturell noch nicht gelöst) diskutiert wird.Die Werte für die Abstände zwischen Tellur und den einzelnen Alkali- bzw. Erdalkaliionen liegen dagegen sehr dicht beisammen und zeigen durchaus nicht die Abstufung wie sie bei den binären Alkali- und Erdalkalitelluriden (Tab.13) beobachtet wird.
Beiden Beobachtungen wird man mit der Annahme gerecht,daß das Aluminium(Gallium bzw. Indium)-Tellur-Teilgitter strukturbestimmend ist.

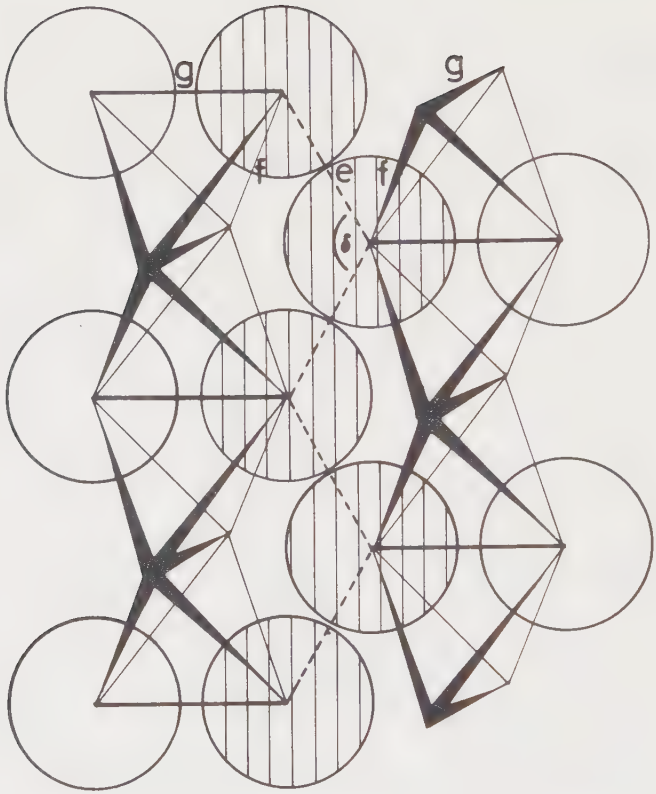


Abb.9 Tellurtetraederketten in den im TlSe - Typ kristallisierenden Verbindungen AB_2Te_4 und $ABTe_2$ (A = Sr,Ba bzw. Na,K und B = Al, Ga,In). Schnitt durch die Elementarzelle bei a/2,a/2

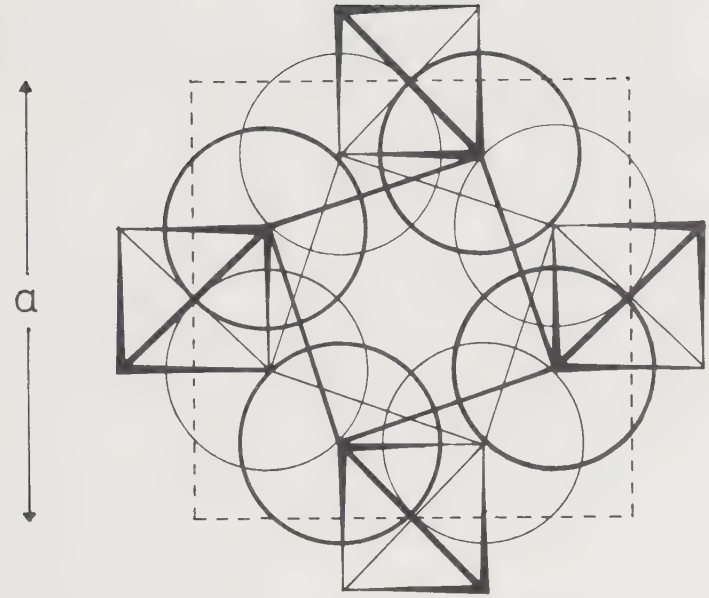


Abb.10 Anordnung der Tellurtetraederketten zueinander in den im TlSe - Typ kristallisierenden Verbindungen AB_2Te_4 und $ABTe_2$ (A = Sr,Ba bzw. Na,K und B = Al,Ga,In).Projektion auf die a,a - Ebene.

Tab.13 Vergleich der Bindungslängen der neu dargestellten,im TlSe - Typ kristallisierenden Verbindungen mit denen in den entsprechenden binären Phasen und den aus Ionenradien und kovalenten Radien errechneten.

Verbindung	(Lit.)	Sr-Te (Å)	Ba-Te (Å)	Na-Te (Å)	K -Te (Å)	Al-Te (Å)	Ga-Te (Å)	In-Te (Å)	Strukt.-Typ
Summe Ionenrad. KZ 4 bzw. 8	(60)	3.46	3.69	3.28	3.67	2.57	2.69	2.87	
Summe kov.Rad. KZ 4	(21)					2.58	2.58	2.76	
SrTe	(38)	3.33							NaCl-Typ
BaTe	(37)		3.50						NaCl-Typ
Na_2Te	(41)			3.17					CaF_2-Typ
K_2Te	(41)				3.54				CaF_2-Typ
Al_2Te_3						?			?
Ga_2Te_3	(42)						2.54		ZnS-Typ
In_2Te_3	(55)							2.79	ZnS-Typ
$SrAl_2Te_4$		3.50				2.58			TlSe-Typ
$SrGa_2Te_4$		3.49					2.58		TlSe-Typ
$SrIn_2Te_4$		3.55						2.72	TlSe-Typ
$BaAl_2Te_4$			3.58			2.63			TlSe-Typ
$BaGa_2Te_4$			3.56				2.62		TlSe-Typ
$BaIn_2Te_4$			3.59					2.77	TlSe-Typ
$NaInTe_2$				3.56				2.79	TlSe-Typ
$KInTe_2$					3.64			2.82	TlSe-Typ

Dieses Teilgitter baut sich aus $AlTe_4$(bzw. $GaTe_4$-,$InTe_4$-) - Tetraedern auf, die über gemeinsame Kanten zu eindimensionalen Ketten parallel c verbunden sind.Diese negativ geladenen Tetraederketten sind so zueinander angeordnet,daß

die beschriebenen antiprismatischen Lücken entstehen,die die zum Ladungsausgleich notwendigen Alkali- und Erdalkaliionen aufnehmen.

Diese Darstellung legt einen Vergleich zum SiS_2 (46),$SiSe_2$ (51) bzw. $KFeS_2$ (59) nahe,in deren Strukturen ebenfalls parallel verlaufende Tetraederketten gefunden werden.Die strukturelle Analogie zum SiS_2 ist besonders bemerkenswert,da die $(AlTe_2)^-$ - Tetraederketten nach GRIMM "isoster im weiteren Sinn" zu den neutralen SiS_2 - Tetraederketten sind.Die Zuordnung der Ketten zueinander muß natürlich in diesen beiden Verbindungstypen unterschiedlich sein,da zwischen die $(AlTe_2)^-$ - Ketten zum Ladungsausgleich noch die Alkali- bzw. Erdalkaliionen eingebaut werden müssen.

Im $KFeS_2$ dagegen finden sich ebenfalls einfach negativ geladene $(FeS_2)^-$ - Tetraederketten.Die Zuordnung dieser Ketten zueinander zeigt aber nicht die im TlSe - Typ beobachtete hohe Symmetrie.Die Kaliumatome besitzen zwar ebenfalls die Koordinationszahl 8,doch die Koordinationspolyeder sind so stark verzerrt, daß eine monokline Elementarzelle folgt.Der Grund für dieses unterschiedliche strukturelle Verhalten könnte in der Größe des die jeweilige Struktur aufbauenden Chalkogens liegen.

Tab.14 Systematik der im TlSe - Typ kristallisierenden Verbindungen bezüglich der teraedrisch koordinierten Kationen

	Al^{3+}	Ga^{3+}	In^{3+}	Tl^{3+}
Sr^{2+}	$SrAl_2Te_4$	$SrGa_2Te_4$	$SrIn_2Te_4$	-.-
Ba^{2+}	$BaAl_2Te_4$	$BaGa_2Te_4$	$BaIn_2Te_4$	-.-
Na^+	-.-	-.-	$NaInTe_2$	-.-
K^+	-.-	-.-	$KInTe_2$	-.-
In^+	-.-	-.-	(18) $In^{I}In^{III}Te_2$	-.-
Tl^+	-.-	(54) $TlGaTe_2$	(54) $TlInTe_2$ (54) $TlInSe_2$	(17) $Tl^{I}Tl^{III}Se_2$

In der Tab.14 sind die bisher bekannten,im TlSe - Typ kristallisierenden Verbindungen zusammengestellt.Die im TlSe und InTe (Tab.14) aus dem Strukturtyp abgeleitete Aufspaltung der Wertigkeit des formal zweiwertigen Indiums bzw.Thalliums in In^{I} und In^{III} bzw. Tl^{I} und Tl^{III} wird durch die Darstellung der im gleichen Strukturtyp kristallisierenden Alkali- und Erdalkaliverbindungen untermauert.Zusätzlich konnte hier gezeigt werden,daß neben Thallium,Indium und Gallium auch Aluminiumverbindungen in diesem Strukturtyp möglich sind.

2. Die Verbindungen $MgAl_2Te_4$, $MgGa_2Te_4$ und $MgIn_2Te_4$

2.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Phasen entstanden rein beim 12 stündigen Erhitzen der Ausgangselemente in stöchiometrischen Mengen auf 1000°C in einer mit Argon beschickten und anschließend evakuierten Quarzampulle im elektrischen Ofen. $MgAl_2Te_4$ und $MgGa_2Te_4$ kristallisierte in schönen rot gefärbten Plättchen, die entsprechende Indiumverbindung in hellgrauen metallisch-glänzenden Quadern, die beim Zerbrechen eine violette Farbe aufweisen. An der Luft überzogen sich die Kristalle aller drei Verbindungen sehr schnell mit metallischem Tellur. Gegenüber der fast geruchlosen Magnesiumindiumverbindung haben die entsprechenden Aluminium- und Galliumverbindungen einen unangenehmen Geruch nach Tellurwasserstoff. Von Wasser, Säuren und Basen werden die Verbindungen rasch zersetzt. Die Einheitlichkeit der Proben wurde durch identische Pulveraufnahmen mehrerer Bruchstücke nachgewiesen. Die Dichtebestimmungen wurden nach der Pyknometermethode mit Toluol als Pyknometerflüssigkeit durchgeführt (Tab.15). Ihre chemischen optischen und physikalischen Eigenschaften sind in Tab.16 zusammengefaßt. Zur Analyse vergl. Anhang I S. 74.

2.2 Kristallographische Daten

Zur genauen kristallographischen Charakterisierung dienten Drehkristall-, Weißenberg- und Debye-Scherrer-Aufnahmen mit CuK_α-Strahlung, bzw. Precessionaufnahmen mit MoK_α-Strahlung. Die kristallographischen Daten sind in Tab.15 zusammengefaßt. Die großen Achsen, sowie die niedrige Symmetrie der Phasen $MgAl_2Te_4$ bzw. $MgGa_2Te_4$ resultieren aus Überstrukturreflexen, die auch das vorgegebene tetragonale Raster des reziproken Raumes durch ihre Intensitätsverteilung stören.

Tab.15 Kristallographische Daten der Phasen $MgAl_2Te_4$, $MgGa_2Te_4$ und $MgIn_2Te_4$

Verbindung	$MgAl_2Te$	$MgGa_2Te$	$MgIn_2Te$
Kristallsystem	monoklin	monoklin	tetragonal
Gittertyp	ZnS - Variante	ZnS - Variante	Chalkopyrit
Achsen (Å)	a = 8.52 ± 0.02 b = 8.52 ± 0.02 c =48.88 ± 0.08 $\beta = 90^o$	a = 8.22 ± 0.02 a = 8.22 ± 0.02 c =48.96 ± 0.08 $\beta = 90^o$	a = 6.15 ± 0.02 c =12.30 ± 0.02
Volumen der EZ $(Å)^3$	3401	3308	465.3
Dichte exp. g/cm^3 röntg. g/cm^3	d = 4.28 d = 4.41	d = 4.95 d = 5.02	d = 5.39 d = 5.45
Zahl der Formeleinh. in der EZ	16	16	2
Raumgruppe	-.-	-.-	D_{2d}^{12} - $I\bar{4}$ 2d
Punktlagen			2Mg stat.in 4(a) 4In in 4(b) 8Te in 8(d) x = 0.250
R - Wert (Mittelwert)			0.105

Tab.16 Chemische,optische und physikalische Eigenschaften der Verbindungen $MgAl_2Te_4$,$MgGa_2Te_4$ und $MgIn_2Te_4$

Verbindung	$MgAl_2Te_4$	$MgGa_2Te_4$	$MgIn_2Te_4$
Kristallform	Plättchen	Plättchen	rechteckige Quadern
Farbe	rot	rot	metallisch hellgrau
Geruch	stechend (H_2Te)	stechend (H_2Te)	fast geruchlos
Härte	weich	weich	spröde
Luftempfindlichkeit	——— nimmt ab ——→		
Säurebeständigkeit	——— nimmt zu ——→		
Basenbeständigkeit	——— nimmt zu ——→		

2.3 Strukturbestimmung

Wie aus den Abb.11 und 12 ersichtlich,finden sich auf den Aufnahmen des (h0l) - Äquators (CuK_α) der Phasen $MgAl_2Te_4$ und $MgGa_2Te_4$ neben wenigen starken Reflexen in Richtung der c^* - Achse zahlreiche,sich dicht aneinanderreihende,schwache Reflexe,die die beschriebene große Elementarkante bedingen.Vernachlässigt man zunächst diese Überstrukturreflexe,so bietet sich das folgende einfache Bild: Die wenigen - durch besonders hohe Intensität ausgezeichneten - Reflexe lassen sich alle durch ein Gitter mit 1/2 a und 1/8 c und tetragonaler Symmetrie beschreiben.Da alle übrigen Reflexe demgegenüber stark in der Intensität abfallen, muß die Anordnung der Telluratome - die den Hauptstreubeitrag liefern - bereits durch diese kleine Zelle gegeben sein.In dieser kleinen Zelle sind aber nur 1/4 Formeleinheit,d.h. zwei Telluratome enthalten.

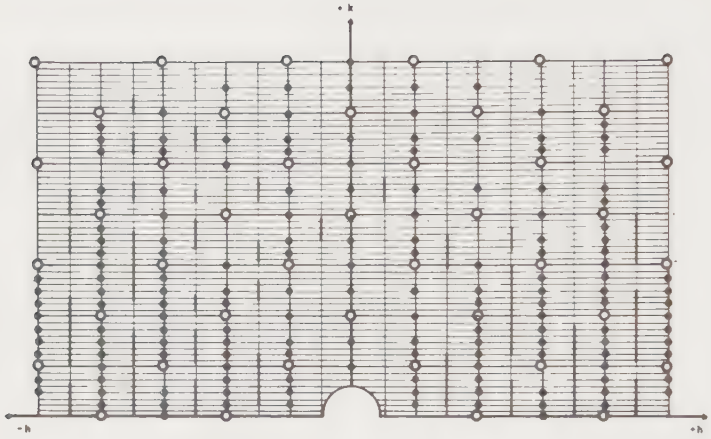


Abb.11 (h01) - Äquator im reziproken Gitter der Phase $MgAl_2Te_4$. Die kleinen schwarzen Punkte entsprechen Überstrukturreflexen, die schwarzen Striche Überstrukturlinien.

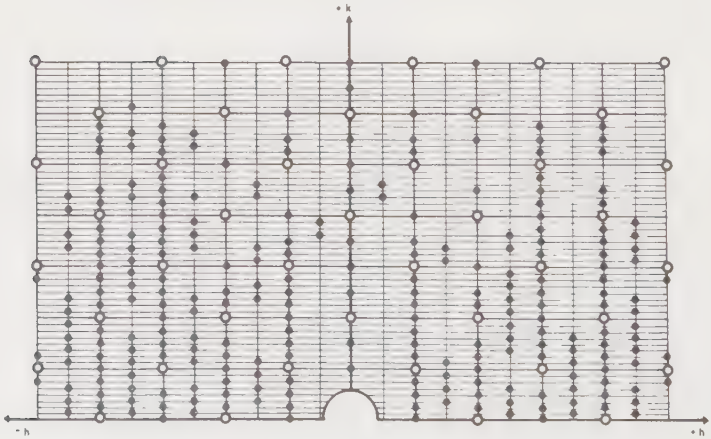


Abb.12 (h01) - Äquator im reziproken Gitter der Phase $MgGa_2Te_4$. Die kleinen schwarzen Punkte entsprechen Überstrukturreflexen.

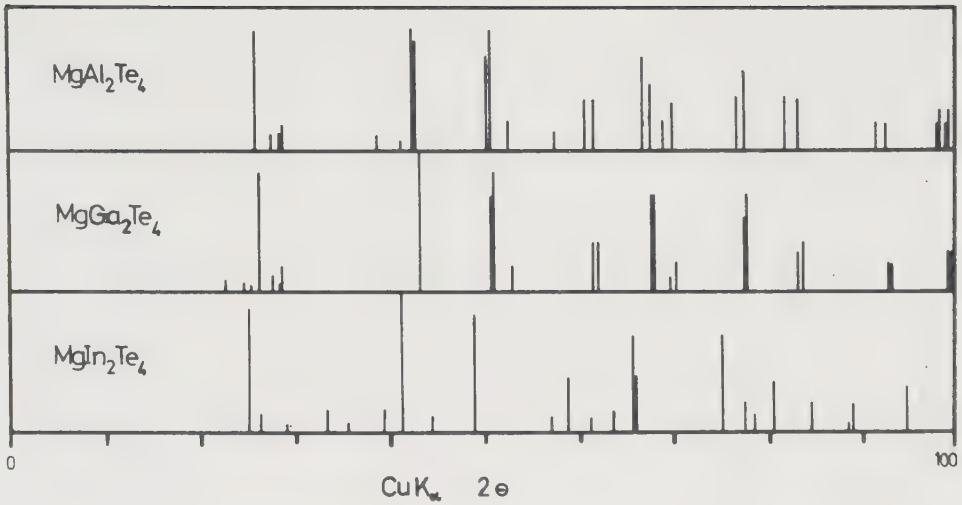


Abb.13 Schematische Darstellung der Pulverdiagramme von $MgAl_2Te_4$, $MgGa_2Te_4$ und $MgIn_2Te_4$ (Relative Intensität gegen 2 ϑ)

Da diese kleine Zelle auf Grund des integralen Auslöschungsgesetzes

$$h_{kl} + k_{kl} + l_{kl} = 2n$$

innenzentriert ist,sind die Tellurlagen bereits durch die Parameter 0,0,0 und 0.5,0.5,0.5 bezüglich der kleinen Zelle fixiert.Eine Rechnung unter Zugrundelegung dieses Modells für das Telluranionengitter erbrachte eine weitgehende Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Strukturfaktoren.
Es liegt nahe,die hieraus sich ergebende Anordnung der Telluratome,bezüglich der Koordination der Atome und deren Packungsdichte zu diskutieren.Dabei fällt auf, daß in dieser kleinen Zelle die Flächendiagonale in der a,a - Ebene fast gleich der c - Achse ist.

$MgAl_2Te_4$:	$a\sqrt{2}$ =	$b\sqrt{2}$ =	c
	6.03 Å	6.03 Å	6.15 Å
$MgGa_2Te_4$:	$a\sqrt{2}$ =	$b\sqrt{2}$ =	2
	5.81 Å	5.81 Å	6.14 Å
$MgIn_2Te_4$:	a =	b =	c/2 (bezog.auf EZ $MgIn_2Te_4$!)
	6.15 Å	6.15 Å	6.15 Å

Da die Te-Te - Abstände (in dieser kleinen Zelle gleich der halben Raumdiagonale: 4.29 Å für $MgAl_2Te_4$,4.22 Å für $MgGa_2Te_4$ und 4.35 Å für $MgIn_2Te_4$) bekannten Te^{2-} - Ionendurchmessern (4.42 Å) entsprechen,liegt eine für die Aluminium- und Galliumverbindung tetragonal verzerrte,für die Indiumverbindung - im Rahmen der Meßgenauigkeit - ideale kubisch-dichte Telluranionenpackung vor,in deren Tetraeder- bzw. Oktaederlücken die Kationen sitzen.Beim $MgAl_2Te_4$ lassen sich die Überstrukturreflexe hinsichtlich ihrer Strukturierung wiederum in zwei Gruppen einteilen:Alle Reflexe mit h = k = 2n erscheinen scharf und gut ausgeprägt, während diejenigen mit h = k = 2n + 1 in der c^* - Richtung des reziproken Git-

ters ineinanderlaufen,nicht mehr eindeutig induzierbar sind und einen verwaschenen,teilweise unterbrochenen Strich auf den Aufnahmen ausbilden.

Beim $MgGa_2Te_4$ treten ähnlich schwache Reflexe auf.Hier sind aber diejenigen mit $h = k = 2n + 1$ scharf und besser ausgeprägt.

Beim $MgIn_2Te_4$ werden keine Überstrukturreflexe beobachtet.

Da die Strukturbestimmung des Magnesiumindiumtellurids nicht durch Überstrukturreflexe kompliziert wurde und da sich aus ihr wichtige Rückschlüsse zur Deutung der Strukturen der beiden anderen Phasen ziehen lassen sei,sie hier vorangestellt.

Im reziproken Gitter des $MgIn_2Te_4$ finden sich insgesamt folgende Auslöschungen:

hkl	nur vorhanden mit	$h + k + l = 2n$
0kl	nur vorhanden mit	$k + l = 2n$
hhl	nur vorhanden mit	$2h + l = 4n$ und $l = 2n$
h00	nur vorhanden mit	$h = 2n$
00l	nur vorhanden mit	$l = 4n$
hh0	nur vorhanden mit	$h = 2n$

Diese Auslöschungen lassen sich mit den Interferenzbedingungen der Raumgruppe D_{2d}^{12} - $I\bar{4}$ 2d vereinbaren.In dieser Raumgruppe kristallisieren die Verbindungen des Chalkopyrittyps.Strukturfaktorenrechnungen des (h0l) - Äquators und der Debye-Scherrer-Aufnahme ergaben eine hervorragende Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Strukturfaktoren unter Zugrundelegung des Chalkopyritmodells und statistischer Besetzung der Punktlage 4(a) durch zwei Mg - Atome. Die Parameterverfeinerung durch programmierte trial -and - error -cyclen beließ den freien x-Parameter bei dem idealen Wert von 0.250.Beim $MgIn_2Te_4$ ist die (112) - Ebene Spaltfläche d.h. parallel der dichtest gepackten Tellurschichten. Beim $MgAl_2Te_4$ und $MgGa_2Te_4$ beobachtet man jedoch eine Spaltbarkeit der Plättchen parallel (001).Es liegt nahe diese unterschiedliche bevorzugte Spaltbarkeit auf die unterschiedliche - im $MgAl_2Te_4$ und $MgGa_2Te_4$ eventuell schichtartige (parallel (001)) - Verteilung der Kationen zurückzuführen.Eine röntgeno-

graphische Fixierung der Kationenlagen steht,bedingt durch die übergroßen Zelldimensionen und die unscharfen Überstrukturreflexe noch aus.
Die Frage,ob neben Tetraederlücken auch Oktaederlücken besetzt werden,läßt sich jedoch durch eine rein qualitative Betrachtung der Radienverhältnisse diskutieren.Aus allgemeinen Stabilitätsbetrachtungen heraus ist für tetraedrische und oktaedrische Koordination eines Ions A durch Ionen X das Verhältnis der Ionenradien r_A/r_X maßgebend.Es gelten dabei folgende Stabilitätsgrenzen (30):

	r_A/r_X
Tetraedrische Koordination:	0.225 - 0.414
Oktaedrische Koordination:	0.414 - 0.732

Für das Ionenverhältnis von Aluminium,Gallium,Indium und Magnesium zu Tellur ergeben sich folgende Werte:

	r_A/r_X		r_A/r_X
Al^{3+} / Te^{2-}	0.226	In^{3+} / Te^{2-}	0.366
Ga^{3+} / Te^{2-}	0.281	Mg^{2+} / Te^{2-}	0.284

Die Radienverhältnisse Kation/Anion fallen somit eindeutig in den Stabilitätsbereich tetraedrischer Koordination.

2.4 Strukturbeschreibung

Die Verbindung $MgIn_2Te_4$ kristallisiert in der Chalkopyritstruktur mit statistischer Besetzung der Punktlage 4(a) durch Magnesium.Die Struktur ist im wesentlichen eine Überstruktur auf dem Zinkblendegitter (Abb.14).Dieses besteht aus zwei ineinandergesetzten kubischflächenzentrierten Gittern.Das Metallgitter wird zur Hälfte mit dreiwertigen tetraedrisch koordinierten Indiumatomen besetzt und zur anderen Hälfte statistisch mit zweiwertigen Magnesiumatomen.Eine sonst

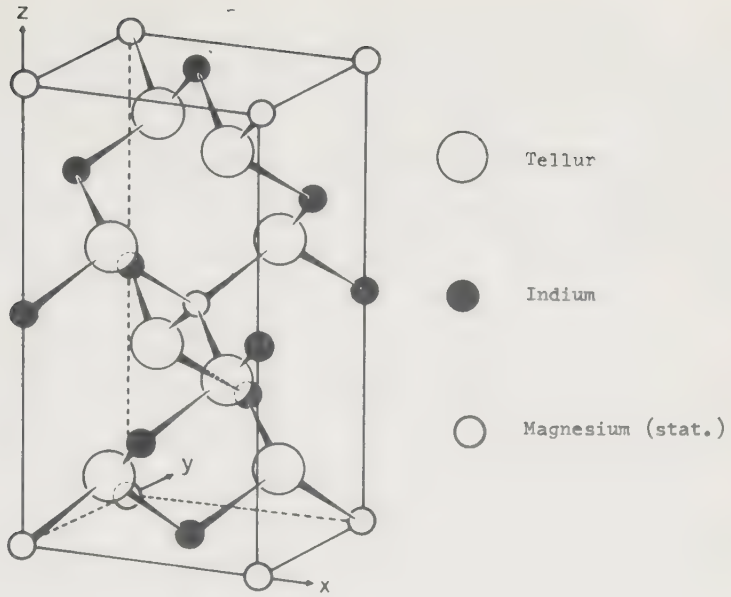


Abb.14 Elementarzelle der Verbindung $MgIn_2Te_4$

recht häufig beobachtete tetragonale Verzerrung (3) wird hier nicht beobachtet, das Achsverhältnis c/a ist exakt 2.Das Telluranionengitter bildet eine kubisch-dichte Packung aus,in deren Tetraederlücken sich die Kationen nach Abb.14 aufhalten.

Die Phasen $MgAl_2Te_4$ und $MgGa_2Te_4$ kristallisieren ebenfalls in einer Überstruktur des Zinkblendegitters.Die Telluratome bilden dabei eine tetragonal-verzerrte, kubisch dichte Packung aus,worin die Kationen wahrscheinlich ebenfalls Tetraederplätze einnehmen.Die beobachteten und berechneten Strukturamplituden finden sich im Anhang II S.107 .Die Atomabstände und Winkel in der Verbindung $MgIn_2Te_4$ sind in der Tab.17 zusammengefaßt.

Tab.17 Abstände und Winkel in der Verbindung $MgIn_2Te_4$

Te - Te	4.35 Å	Te ^{Te} Te	90° bzw. 60°
Mg - Te	2.67 Å	Te ^{Mg} Te	109°28'
In - Te	2.67 Å	Te ^{In} Te	109°28'

2.5 Diskussion

Die Elemente Magnesium,Aluminium,Gallium und Indium haben eine ausgesprochene Tendenz zur Ausbildung tetraedrischer Koordination gegenüber den Nichtmetallen. Diese Tendenz wirkt sich dahingehend aus,daß die binären Telluride - soweit bekannt - Wurtzit bzw. Zinkblendestruktur haben.Bei allen hier erstmals dargestellten Verbindungen,die man sich rein formal aus den binären Phasen entstanden denken kann,findet sich eine der Zinkblende analoge Packung der Chalkogenatome und tetraedrische Koordination der Metallionen.

Die Erklärung,weshalb bei den hier diskutierten ternären Verbindungen nicht reine Zinkblendestrukturen mit einfacher statistischer Besetzung der Metallagen durch die beiden Kationen auftreten,entsprechend etwa dem binären Gallium- oder Indiumtellurid,liegt darin,daß dann zwei Metalle von verschiedener Größe und damit auch unterschiedlichen Polarisationseigenschaften statistisch die gleichen Lagen besetzen würden.Dies scheint jedoch nicht möglich zu sein.Im Falle des $MgIn_2Te_4$ mit dem größten Unterschied in den Kationenradien,besetzen die Metallatome die Lagen der Chalkopyritstruktur mit definierten Koordinaten für die grossen Indiumatome,während die Magnesiumatome die zweite Metallage statistisch besetzen.Die Gitterdimensionen werden durch die großen Indiumatome bestimmt und entsprechen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen denen der binären Indiumphase In_2Te_3 (mit $c_{MgIn_2Te_4} = 2a_{In_2Te_3}$) .Durch den statistischen Einbau der kleinen Magnesiumatome kommt es nicht zu einer Deformation des Telluranionengitters. Dieser Aufbau erinnert an die ternären Barium- und Strontiumverbindungen (Kap.1), bei welchen die Elemente der 3. Hauptgruppe auch eine konkrete Punktlage voll besetzen,während die zweiwertigen Barium- und Strontiumatome statistisch auf eine Punktlage verteilt sind.

Im Gegensatz zu der Magnesiumindiumverbindung werden bei den Phasen $MgAl_2Te_4$ und $MgGa_2Te_4$ Überstrukturen beobachtet,die zu einer Vervielfachung der c - Achse führen.Diese Erscheinung findet sich bei zahlreichen ternären Chalkogeniden (30)

Tab.18 Strukturen der binären Tellurphasen der Elemente Magnesium, (Aluminium), Gallium und Indium

Verbindung	(Lit.)	Krist.-Syst.	Achsen (Å)	Strukturtyp
MgTe	(56)	hexagonal	a = 4.53	Wurtzit
			c = 7.34	
Al_2Te_3	strukturell noch nicht eindeutig geklärt!			
Ga_2Te_3	(43)	kubisch	a = 5.88	Zinkblende (Ga statistisch)
In_2Te_3	(56)	kubisch	a = 6.15	Zinkblende (In statistisch)

So berichten beispielsweise F.P.GLASSER und L.S.DENT GLASSER (45), daß es ihnen bei der Verbindung $SrAl_2O_4$, trotz hervorragend ausgebildeter Einkristalle, auf Grund des Auftretens außerordentlich komplizierter Überstrukturlinien, noch nicht möglich war, die wahren Zelldimensionen zu klären, obwohl ihnen die zugrunde liegende Unterzelle auf Grund der starken Reflexe bekannt ist. H.HAHN et al. berichten über das Auftreten komplizierter Überstrukturen bei ihren Untersuchungen der Kristallstrukturen ternärer Chalkogenide der B - Gruppenelemente. Beim längeren Tempern von Ga_2Te_3 fanden sie ebenfalls Überstrukturlinien auf den Röntgenfilmen (55), die sie noch nicht deuten konnten.

Die Überstrukturreflexe auf den Röntgendiagrammen der Aluminium- (Abb.11) und Galliumverbindung (Abb.12) deuten auf eine bei den Zinkblendestrukturen häufige Fehlordnungserscheinung (30) hin. Sie sind in der c^* - Richtung ($MgAl_2Te_4$) verschwommen, ein Indiz für eine Unordnung im Kristallbau bezüglich der c - Richtung (22). Interessant ist dabei, daß diese unscharfen Reflexe bei der entsprechenden Galliumverbindung scharf ausgebildet sind. Der Grund mag in der größeren Beweglichkeit der kleineren Aluminiumatome liegen. Wie Berechnungen von A.BRESCH und F.MATOSSI über Platzwechselenergien in Kristalliten mit Zinkblendegitter (27) gezeigt haben, sind diese Energien relativ klein, so daß die Lage der Kationen durch Darstellungstemperatur und Tempern stark beeinflußt wird.

3. Die Verbindungen $ABTe_2$ (mit A = Na,K und B = Al,Ga)

3.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Phasen entstanden rein beim 12 stündigen Erhitzen der Ausgangselemente in stöchiometrischen Mengen auf 900°C in einer mit Argon beschickten und anschliessend evakuierten Quarzampulle im elektrischen Ofen.Die Reguli zeigten eine mattgraue Farbe.Frisch aufgeschlagene Bruchstücke waren rot,verfärbten sich an der Luft jedoch schnell nach grau.Die Einkristalle hatten einen plattenförmigen Habitus und waren hervorragend ausgebildet.So bestand der Regulus der Phase $KGaTe_2$ praktisch aus einem einzigen Einkristall von übereinandergeschichteten Platten, die bis zu 2 cm^2 Oberfläche aufwiesen.Alle Verbindungen hatten einen unangenehmen Geruch nach Tellurwasserstoff und wurden von Wasser,Säuren und Basen rasch zersetzt.Die Einheitlichkeit der Proben wurde durch identische Pulveraufnahmen mehrerer Bruchstücke nachgewiesen.Die Dichtebestimmung wurde nach der Pyknometermethode mit Toluol als Pyknometerflüssigkeit durchgeführt (Tab.18).

3.2 Kristallographische Daten

Aus Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen mit CuK_α- Strahlung,sowie Precessionaufnahmen mit MoK_α- Strahlung wurden die kristallographischen Daten dieser Verbindungen hergeleitet,sie sind in Tab.18 zusammengefaßt.

3.3 Strukturbestimmung

Aus den Auslöschungsbedingungen und der Ähnlichkeit des allgemeinen Intensitätsverlaufes folgt,daß die Natriumverbindungen isotyp sind.Die Kaliumverbindungen sind aus den gleichen Gründen ebenfalls isotyp.

Für alle vier Verbindungen werden die allgemeinen Auslöschungsbedingungen h00 nur vorhanden mit h = 2n,0k0 nur vorhanden mit k = 2n und 00l nur vorhanden

Tab.18 Kristallographische Daten der Phasen $ABTe_2$ (A = Na,K und B = Al,Ga)

Verbindung	$NaAlTe_2$	$NaGaTe_2$	$KAlTe_2$	$KGaTe_2$
Krist.-Syst.	tetragonal		orthorhomb.	
Achsen (Å)	a = 8.22±0.02	a = 8.24±0.02	a = 8.34±0.02	a = 8.34±0.02
			b = 8.34±0.02	b = 8.34±0.02
	c =29.59±0.06	c =29.75±0.06	c =64.5 ±0.12	c =64.4 ±0.12
Volumen der EZ (Å)	1999	2020	4498	4480
Dichte exp.g/cm^3	d = 3.95	d = 4.44	d = 3.72	d = 4.19
röntg.g/cm^3	d = 4.03	d = 4.53	d = 3.80	d = 4.30
Zahl der Formeleinh. in der EZ	16	16	32	32

mit l = 2n beobachtet.In Abb.17 ist die Pattersonprojektion von $NaAlTe_2$ in die u,v - Ebene dargestellt.(Die entsprechende Pattersonprojektion für die Verbindung $KGaTe_2$ lieferte ein ähnliches Bild!).Wie ersichtlich treten Maxima mit sehr speziellen Lagen auf:Neben den trivialen Nullpunktsmaxima beobachtet man solche auf 0,1/2 1/2,0 1/2,1/2 0,1/4 1/4,0 1/4,1/4 1/4,1/2 und 1/2,1/4.Man muß daraus schließen,daß alle schweren Atome auf Linien parallel der c - Achse mit diesen speziellen Fußpunkten liegen.Die Pattersonprojektionen auf die u,w - Ebene (Abb.18 und 19) stützen diesen Schluß.Die zugehörigen z - Parameter konnten jedoch noch nicht hergeleitet werden.Wie aus den Pattersonprojektionen auf die u,w - Ebene weiterhin ersichtlich ist,wird bei den Kaliumverbindungen bezüglich der c - Richtung eine andere Atomfolge beobachtet,die zu einer Verdopplung der c - Achse gegenüber den Natriumverbindungen führt.Außerdem wird für die Kaliumverbindungen durch den Intensitätsgang der Reflexe mit h = 2n - 1 (Abb.16) die tetragonale Symmetrie aufgehoben.Wenn die a-Achsen auch denen der entsprechenden

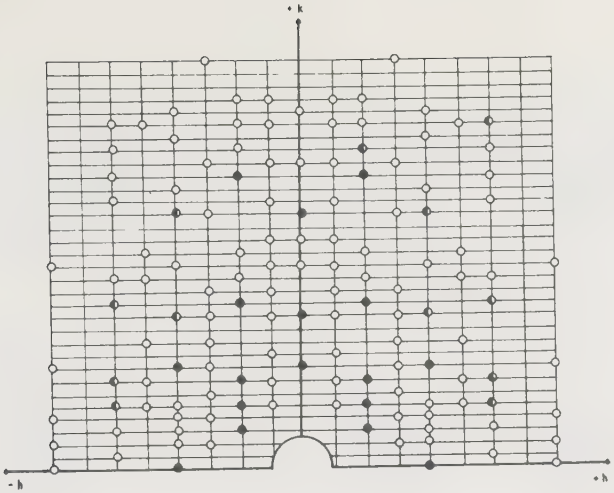


Abb.15 (h01) - Äquator im reziproken Gitter der Phase $NaAlTe_2$

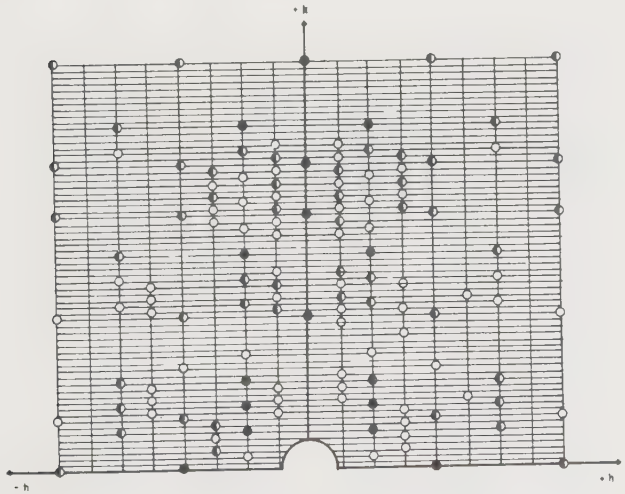


Abb.16 (h01) - Äquator im reziproken Gitter der Phase $KGaTe_2$

Reflexintensität: ● stark ◉ mittel o schwach

Abb.17 Pattersonprojektion von $NaAlTe_2$ in die u,v - Ebene

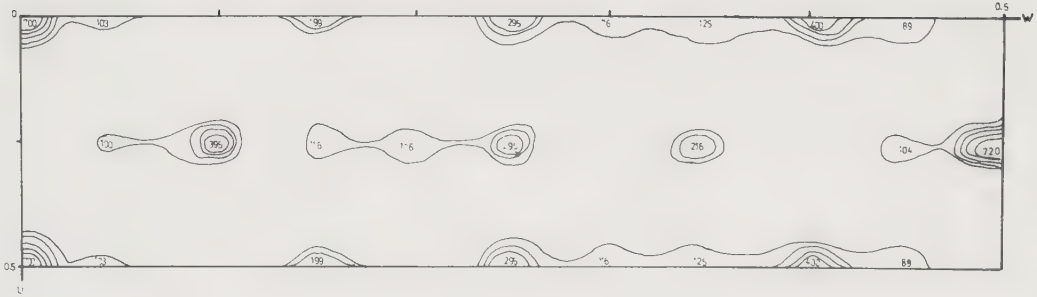


Abb.18 Pattersonprojektion von $NaAlTe_2$ in die u,w - Ebene

Abb.19 Pattersonprojektion von $KGaTe_2$ in die u,w - Ebene

Magnesiumverbindungen ähnlich sind,so muß sich die Struktur doch grundsätzlich unterscheiden,denn es ist bei den hier diskutierten Verbindungen nicht möglich auf Grund der Intensitätsverteilung eine kleinere Zelle für Schweratomlagen aufzustellen.Die hier für die Natriumverbindungen hergeleitete große Zelle ist bereits für diese schweren Atome (Tellur) verbindlich,für die Kaliumverbindung wird sie auf Grund schwächerer Reflexe noch einmal verdoppelt.

4. Die Verbindungen $LiAlTe_2$ und $CaAl_2Te_4$

4.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Phasen entstanden beim 12 stündigen Erhitzen der Ausgangselemente in stöchiometrischen Mengen auf 900°C ($LiAlTe_2$) bzw. 1000°C ($CaAl_2Te_4$) in einer mit Argon beschickten und anschließend evakuierten Quarzampulle im elektrischen Ofen. Im Falle der Kalziumverbindung mußte der Ofen äußerst langsam aufgeheizt werden (über einen Zeitraum von 10 Stunden),da die Reaktion bei Annäherung an den Schmelzpunkt des Kalziums stürmisch einsetzt und bei zu schnellem Aufheizen des Ofens außer Kontrolle gerät und die Quarzampullen sprengt(Versuche zur Darstellung der entsprechenden Kalziumverbindungen des Galliums und des Indiums führten bislang zu keinen einheitlichen Proben).Aus den Reguli der beiden Phasen konnten rote,durchsichtige Einkristalle mit stäbchenförmigem Habitus gebrochen werden. An der Luft zeigten die Proben dieselben Eigenschaften wie die übrigen,in dieser Arbeit beschriebenen ternären Aluminiumtelluride:Starker Geruch nach Tellurwasserstoff und Ausscheidung von silbrig glänzendem,metallischem Tellur.Die Verbindungen sind relativ weich und lassen sich leicht im Mörser zerreiben.Von Wasser, Säuren und Basen werden sie schnell zersetzt.Die Einheitlichkeit der Proben wurde durch identische Pulveraufnahmen mehrerer Bruchstücke nachgewiesen.Die Dichtebestimmung erfolgte nach der Pyknometermethode mit Toluol als Pyknometerflüssigkeit (Tab.19).

4.2 Kristallographische Daten

Aus Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen (CuK_α) wurden die kristallographischen Daten dieser Verbindungen hergeleitet,sie sind in Tab.19 zusammengefaßt.
Aus den Auslöschungsbedingungen und der Ähnlichkeit des allgemeinen Intensitätsverlaufes folgt weitgehende Isotopie von Lithiumaluminiumtellurid und Kalziumaluminiumtellurid.Eine Strukturbestimmung wurde noch nicht durchgeführt.

Tab.19 Die kristallographischen Daten der Verbindungen $LiAlTe_2$ und $CaAl_2Te_4$

Verbindung	$LiAlTe_2$	$CaAl_2Te_4$
Krist.-Syst.	trigonal	trigonal
Achsen (Å)	a = 8.55±0.02 c =17.79±0.02	a = 8.53±0.02 c =17.95±0.02
Volumen der EZ $(Å)^3$	562.3	561.1
Dichte exp. g/cm^3 röntg. g/cm^3	d = 4.85 d = 5.12	d = 5.16 d = 5.37
Zahl der Formeleinh. in der EZ	6	6

D Diskussion

In Abb.20sind die Strukturen der hier erstmals dargestellten ternären Telluride der Alkali- und Erdalkaliverbindungen zusammen mit den von H.HAHN beschriebenen ternären Telluriden der B - Metalle (Tab.20) in Abhängigkeit des Radienverhältnisses der Kationen nach einem Vorschlag von F.P.GLASSER und L.S.DENT GLASSER dargestellt.Beschränkt man die Diskussion zuerst einmal nur auf die Alkali- und Erdalkaliverbindungen so ergibt sich folgendes Bild:

Sämtliche Verbindungen des kleinen Magnesiums kristallisieren in Varianten der Zinkblende mit einer nahezu bzw. im Falle des $MgIn_2Te_4$ exakt kubisch-dichten Packung der Telluratome und ausschließlich tetraedrischen Koordination der Kationen.Geht man über zum größeren Kalzium,so wird dieser Strukturtyp instabil und statt dessen ein Gitter trigonaler Symmetrie ausgebildet.Beim nächst größeren Homologen,dem Strontium,wird wiederum ein neuer Strukturtyp beobachtet,mit gleichbleibender tetraedrischer Koordination der Elemente der 3.Hauptgruppe,aber mit großen antiprismatischen Lücken im Anionengitter,die die Strontiumatome aufnehmen.Bei diesem Strukturtyp sind die Gitterplätze für die Strontiumatome so groß,daß sie auch vollständig durch die größeren Bariumatome ausgetauscht werden können.

Bei den entsprechenden Alkaliverbindungen ist von vorneherein zu berücksichtigen, daß hier das Telluranionengitter 25% mehr Kationen aufnehmen muß.Diese vermehrte Aufnahme von Kationen mag unter anderem bedingen,daß schon beim kleinen Lithium, das von seinem Ionenradius her dem Magnesium vergleichbar ist,die gleiche trigonale Struktur,wie bei der entsprechenden Kalziumverbindung beobachtet wird.

Auch der weitere Verlauf ist dementsprechend:Bei der Natriumindiumverbindung wird bereits das bei den Erdalkalien erst beim Strontium zu beobachtende Telluranionengitter,mit den großen antiprismatischen Lücken,aufgebaut.Auch hier kann das Natrium vollständig durch seinen größeren Homologen Kalium ausgetauscht werden.Im Unterschied zu den entsprechenden Erdalkaliverbindungen sind hier jedoch

Abb.20 Strukturtypen von $ABTe_2$ - und AB_2Te_4 - Verbindungen dargestellt in Abhängigkeit von R_A gegen R_B (Ahrens Ionenradien (35))

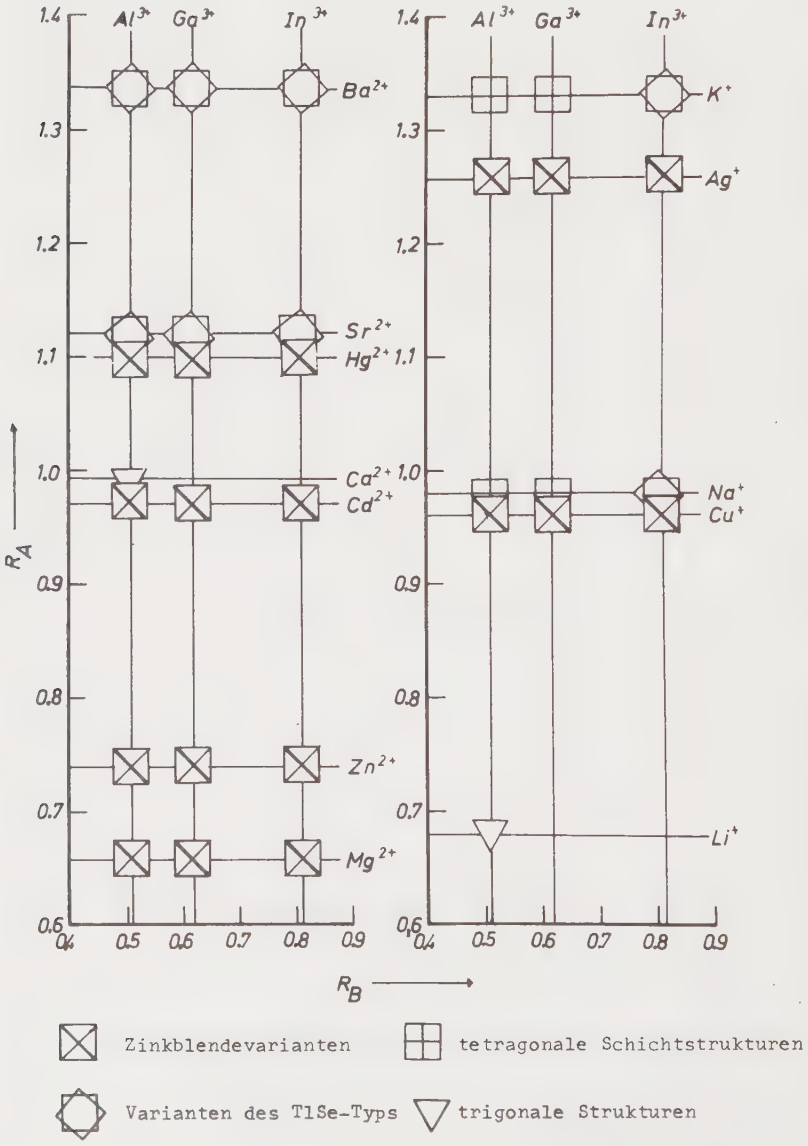
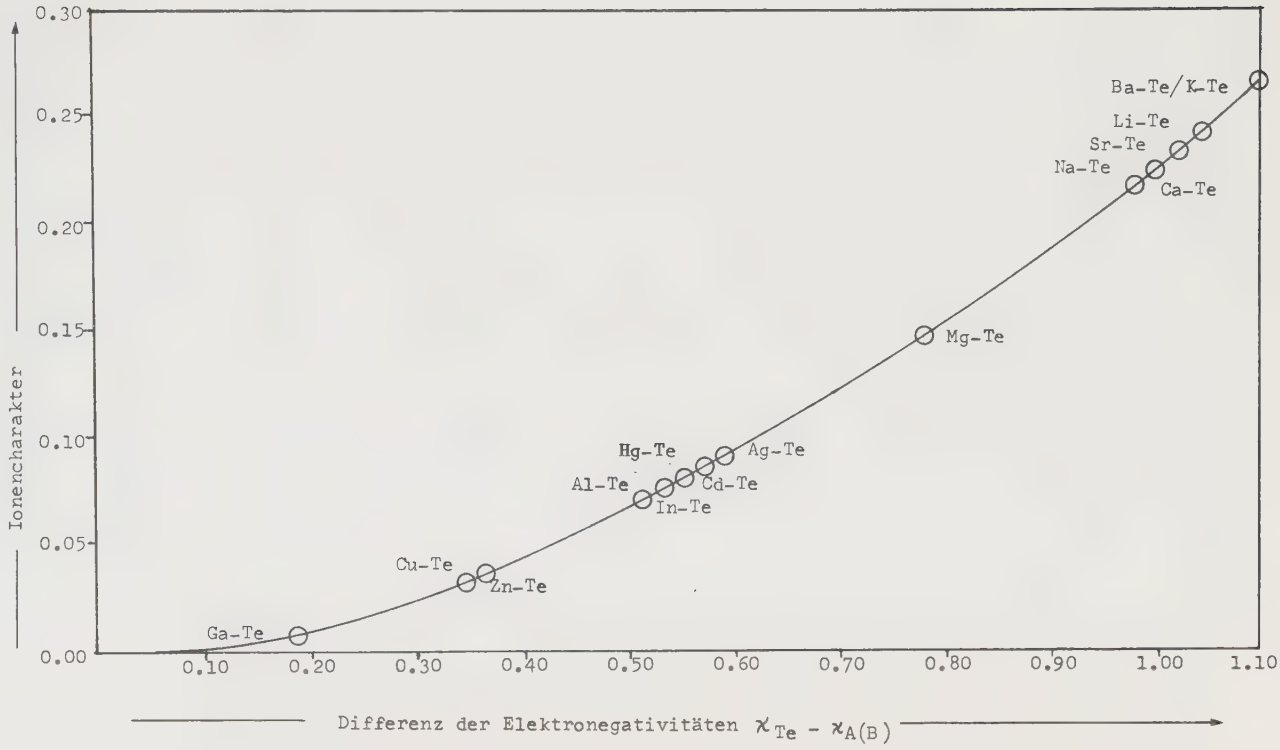


Abb.23: Ionencharakter der Bindung A - Te und B - Te in den Phasen $ABTe_2$ und AB_2Te_4 als Funktion der Elektronegativitätsdifferenz der verbundenen Atome (60).



die antiprismatischen Lücken - dem TlSe entsprechend - voll aufgefüllt.Bei den Kalium- und Natriumverbindungen der kleineren Elemente der 3.Hauptgruppe Aluminium und Gallium wird dieser Strukturtyp nicht ausgebildet.Die Telluratome bilden hier eine Schichtstruktur aus,deren genauer Aufbau noch nicht geklärt ist.

Diese Betrachtung nach GLASSER und GLASSER (45),die sich nur auf die Radienverhältnisse der an der Struktur beteiligten Kationen stützt,versagt jedoch offensichtlich,wenn man die Diskussion auf die ternären Telluride gleichen Formeltyps mit den Vertretern der B - Metalle ausdehnt (Tab.20).Alle diese Verbindungen kristallisieren nämlich unabhängig von der Größe und Zahl der Kationen in Varianten der Zinkblendestruktur,mit durchwegs tetraedrischer Koordination der Kationen (Abb.22).Die Größe und Zahl der Kationen spielt bei diesen Verbindungen offensichtlich nicht die ausschlaggebende Rolle wie bei den vorstehend diskutierten entsprechenden Alkali- und Erdalkaliverbindungen.Besonders deutlich zeigt sich dies am Beispiel des $CuInTe_2$ und $AgInTe_2$.Beide kristallisieren in Varianten des Zinkblendetyps,obwohl die diesen Radienverhältnissen entsprechenden Alkaliverbindungen ($NaInTe_2$ und $KInTe_2$) bereits den TlSe - Typ ausbilden (Abb.20). Unter den strukturbestimmenden Kriterien spielt also neben den Größenverhältnissen der Gitterbausteine der Bindungscharakter der speziellen Verbindungen die letztlich entscheidende Rolle.

Nach einer von L.PAULING aufgestellten Gleichung läßt sich der Ionencharakter einer Bindung aus der Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner abschätzen:

$$\text{Ionencharakter} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)^2}$$

In der Abb.21 ist der Ionencharakter der Kation-Tellur - Bindung der hier diskutierten Verbindungen als Funktion der Elektronegativitätsdifferenz der verbundenen Atome wiedergegeben.

Tab.20 In der Literatur beschriebene ternäre Telluride der B - Metalle mit den Elementen der 3.Hauptgruppe Aluminium,Gallium und Indium

Verbindung	(Lit.)	a (Å)	c (Å)	Krist.-Syst.	Struktur
$ZnAl_2Te_4$	(4)	5.09	12.0	tetragonal	wahrscheinl.tetrag.verzerrtes Zinkblendegitter
	(4)	5.09	6.01	tetragonal	
$ZnGa_2Te_4$	(4)	5.92	11.85	tetragonal	β-Cu_2HgJ_4 - Typ
$ZnIn_2Te_4$	(4)	6.11	12.22	tetragonal	Thiogallatstruktur
$CdAl_2Te_4$	(4)	5.99	12.19	tetragonal	wahrscheinl.tetrag. verzerrtes Zinkblendegitter
	(4)	5.99	6.09	tetragonal	
$CdGa_2Te_4$	(4)	6.08	11.79	tetragonal	Thiogallatstruktur
$CdIn_2Te_4$	(4)	6.19	12.38	tetragonal	Thiogallatstruktur
$HgAl_2Te_4$	(4)	5.99	12.00	tetragonal	wahrscheinl.tetrag. verzerrtes Zinkblendegitter
$HgGa_2Te_4$	(4)	6.00	12.00	tetragonal	β-Cu_2HgJ_4 - Typ
		6.00		kubisch	Zinkblendestruktur
$HgIn_2Te_4$	(4)	6.17	12.35	tetragonal	Thiogallatstruktur
$CuAlTe_2$	(3)	5.96	11.78	tetragonal	Chalkopyritstruktur
$CuGaTe_2$	(3)	5.99	11.91	tetragonal	Chalkopyritstruktur oder tetrag.deform.Zinkblende
$CuInTe_2$	(3)	6.16	12.34	tetragonal	Chalkopyritstruktur
$AgAlTe_2$	(3)	6.29	11.83	tetragonal	Chalkopyritstruktur
$AgGaTe_2$	(3)	6.28	11.94	tetragonal	Chalkopyritstruktur
$AgInTe_2$	(3)	6.40	12.56	tetragonal	Chalkopyritstruktur

Abb.22 a - d Strukturen ternärer Telluride $A^{I}B^{III}Te_2$ und $A^{II}B^{III}Te_4$ die sich von der Zinkblende-struktur ableiten

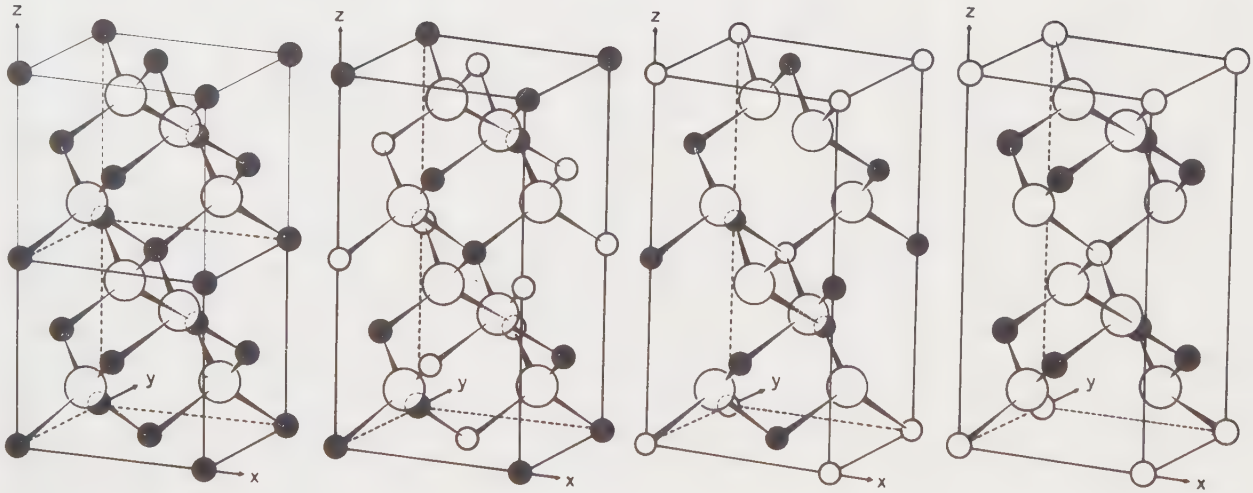


Abb.22a Zinkblende

Abb.22b Chalkopyrit

Abb.22c Thiogallat

Abb.22d β-Cu_2HgJ_4- Typ

Tellur Atome A Atome B

Das einförmige strukturelle Verhalten der B - Metalle wird dadurch klar.Der Ionencharakter der Bindung ist so geringfügig,daß alle Kationen bestrebt sind über eine sp^3 - Hybridisierung eine kovalente Bindung zum Tellur mit tetraedrischer Koordination der Kationen auszubilden.Entsprechendes gilt für die Elemente der 3.Hauptgruppe.Ihre Bindungsbeziehung zum Tellur hat den gleichen hohen kovalenten Anteil wie die hier zur Diskussion stehenden Übergangselemente (Abb.21).Dementsprechend weisen sie in allen hier diskutierten und strukturell geklärten Verbindungen tetraedrische Koordination auf.Das Magnesium liegt auf dieser Kurve nahe bei den B - Metallen,zu welchen es auf Grund dieser Eigenschaften auch gerechnet wird.Folgerichtig wird deshalb bei den ternären Magnesiumverbindungen auch die gleiche Telluranionenpackung mit tetraedrischer Koordination der Kationen beobachtet.Die Alkali- und die anderen Erdalkaliatome hingegen haben mit durchschnittlich 25% schon einen relativ hohen polaren Bindungscharakter gegenüber dem Tellur.

Das TlSe - Gitter trägt dem unterschiedlichen Charakter der an der Verbindung beteiligten Kationen Rechnung:Auf Grund des weitgehend kovalenten Bindungscharakters der Al-,Ga- bzw. In-Te - Bindung wird ein kovalentes Teilgitter in Form der beobachteten ($AlTe_2$,$GaTe_2$ bzw. $InTe_2$)$^-$ - Tetraederketten im Einklang zu der bereits erwähnten Isosterie zum SiS_2 aufgebaut.Die Ladung dieser Ketten wird im Gitter durch Alkali- bzw. Erdalkaliionen kompensiert,die die beschriebenen antiprismatischen Lücken besetzen.Dem unterschiedlichen Bindungscharakter der beteiligten Kationen sowie der gefundenen Struktur wird man daher durch eine Schreibweise wie etwa $Na(InTe_2)$ bzw. $Sr(AlTe_2)_2$ am ehesten gerecht.

Durch diese strukturbestimmenden Tetraederketten wird auch die Größe der antiprismatischen Lücken festgelegt und damit die große Ähnlichkeit der beobachteten Alkali- und Erdalkali-Tellur - Abstände erklärt.Wenn nun die Kationen,die diese in der Größe vorgegebenen Lücken besetzen sollen,zu klein werden,wie z.B. das Kalzium oder das Lithium,so wird die Struktur instabil und klappt zu

bisher unbekannten Gittertypen um.Es müssen demnach strukturelle Übergänge zwischen den reinen tetraedrischen Strukturen (Zinkblendevarianten) und dem TlSe - Typ vorhanden sein.

E Anhang I

Darstellung und analytische Verfahren

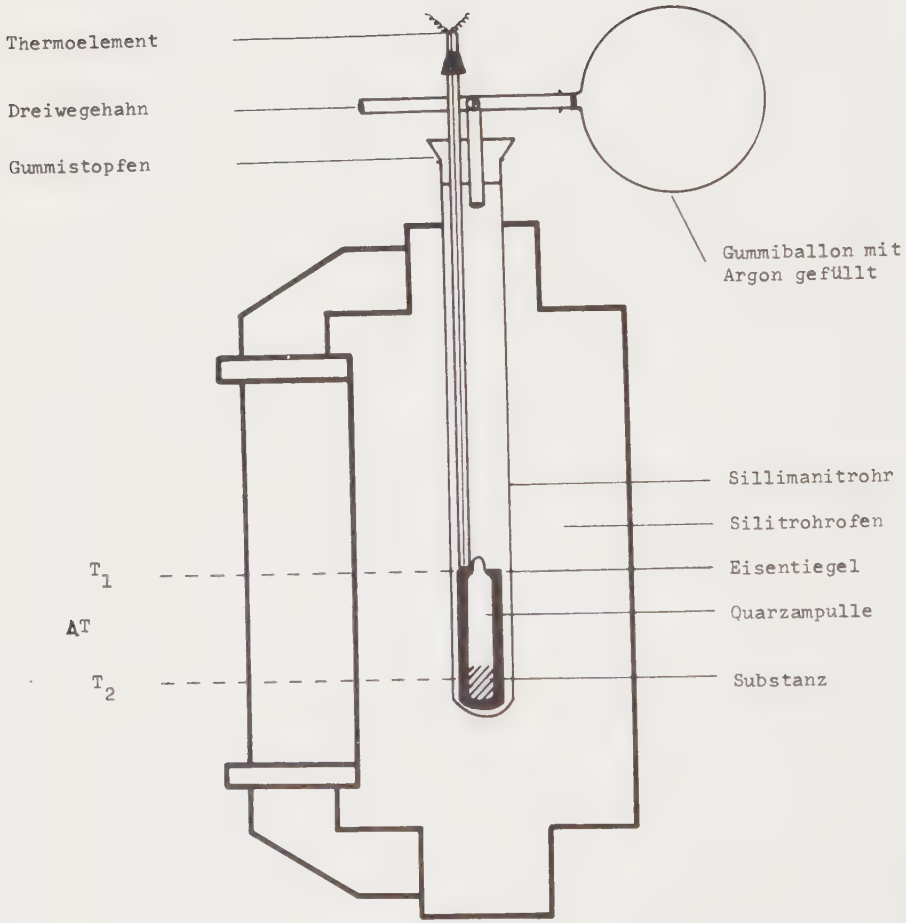


Abb.23 Versuchsanordnung zur Darstellung der ternären Telluride

E Anhang I

1. Experimentelle Methoden zur Darstellung und Charakterisierung der ternären Phasen

1.1 Darstellung der ternären Telluride

Unter vielen während dieser Arbeiten erprobten Darstellungsmethoden bewährte sich die direkte Elementarsynthese unter den im folgenden beschriebenen Bedingungen:Die Elemente wurden in stöchiometrischen Mengen in vorher sorgfältig mit Flußsäure gereinigten Quarzampullen,von 25 ccm Volumeninhalt und 1 mm Wandstärke eingewogen und unter vermindertem Druck (10 Torr) eingeschmolzen.Die Ampullen wurden vorher mit Argon gespült.An Substanz wurden jeweils zwischen 3 - 5g zur Reaktion gebracht.

Wie Abb.23 zeigt,befanden sich die Quarzampullen in einem Eisentiegel,um bei einem Bruch der Ampulle ein Ausfließen des Reaktionsgemisches in das umgebende Sillimanitrohr zu vermeiden.Das Sillimanitrohr wurde ebenfalls mit Argon gefüllt, um das Reaktionsprodukt bei einem eventuellen Brechen der Ampulle vor Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit zu schützen.Ein über einen Dreiwegehahn mit dem Inneren des Sillimanitrohres verbundener Gummiballon sorgte für einen Druckausgleich während des Aufheizens und zeigte außerdem den Bruch einer Ampulle durch Aufblasen an.Das Sillimanitrohr mit der gefüllten Quarzampulle wurde nun soweit in den senkrecht stehenden Ofen eingeführt,bis sich der obere Rand der Quarzampulle im heißesten Teil des Ofens befand.Durch ein eingeführtes Thermoelement wurde der Temperaturverlauf kontrolliert.Je nach der Temperatur des Ofens wurde auf diese Art ein Temperaturgefälle im Inneren der Quarzampulle bis zu 120^{0}C erreicht.Dadurch kondensierte sich der Dampf immer wieder in der kühleren Schmelze.Ein Entmischen der Ansätze blieb daher ausgeschlossen.Der Ofen wurde in der Regel über 5 Stunden auf die Höchsttemperatur von ca. 1200^{0}C (gemessen am oberen Rand der Ampulle!) aufgeheizt und bei dieser Temperatur über Nacht belassen.Anschließend wurde über einen Zeitraum von weiteren 12 Stunden langsam wieder auf Zimmertem-

peratur abgekühlt.Dann wurden die Quarzampullen herausgenommen,aufgeschlagen und der Regulus sofort mit wasserfreiem Petroläther überschichtet,um die Probe vor Luftfeuchtigkeit zu schützen.

1.2 Analytische Charakterisierung

Besondere Schwierigkeiten bereitete die Reinigung und analytische Charakterisierung der beschriebenen Verbindungen.Im frühen Stadium der Arbeit wurde versucht die Verbindungen im Tellurüberschuß darzustellen und durch ein vorsichtiges Absublimieren des nicht umgesetzten Tellurs zu sauberen Verbindungen zu gelangen.Solche Versuche erwiesen sich jedoch als nutzlos,da unter den gewählten Versuchsbedingungen Aluminium stets mit überging (vergl.Sublimationsverhalten von Al_2Te_3 (19)).Als Sublimationsrückstand verblieben erdalkalireichere Phasen, die häufig eine den ideal zusammengesetzten Verbindungen entsprechende Grundstruktur aufwiesen,aber - je nach Reaktionszeit und Temperatur - ein Spektrum möglicher Überstrukturen - d.h. unterschiedlicher Kationenverteilungen - aufwiesen,wie sie im Falle der Phase $Ba_7Al_6Te_{16}$ beschrieben worden ist.Es wurden in den folgenden Versuchen die Reaktionsbedingungen (siehe Anhang 1.1) deshalb so gewählt,daß bei vorgegebener Stöchiometrie ein Entmischen der Reaktionsprodukte unmöglich gemacht und eine quantitative Umsetzung erzielt wurde.Der vollständige Umsatz wurde in allen Fällen durch sorgfältiges Auswerten von Pulveraufnahmen von verschiedenen Regulusteilen sichergestellt.

1.3 Dichtebestimmung

Da die Dichte aller hier behandelten Phasen über 3.30 g/cm^3 liegt,konnte zur Dichtebestimmung nicht nach der Schwebemethode verfahren werden.Die Dichten wurden deshalb nach der etwas ungenaueren Pyknometermethode mit getrocknetem Toluol als Pyknometerflüssigkeit ($d = 0.866_6$ g/cm^3) bestimmt.Hierzu wurden 0.2 - 0.5g

an Einkristallen in ein Pyknometerkölbchen (1 ml Inhalt) eingewogen.
Um Fehler durch anhaftende Mikrobläßchen zu vermeiden,wurde das Pyknometer vor dem Wiegen in einen Exsiccator gestellt und bis zum beginnenden Sieden des Toluols evakuiert.

1.4 Ausgangssubstanzen

Alle beschriebenen Phasen wurden in direkter Synthese aus den Elementen erschmolzen.Als Ausgangsmaterialien wurden dabei eingesetzt:

Lithium	99.0%	(Merck)
Natrium	99.9%	(Merck)
Kalium	99.0%	(Merck)
Kalzium	99.8%	(Schuchardt)
Magnesium	99.5%	(Merck)
Strontium	99.0%	(Schuchardt)
Barium	99.0%	(Schuchardt)
Aluminium	99.99%	(Merck)
Indium	99.9%	(Schuchardt)
Tellur	99.999%	(Schuchardt)

Die den Alkali- und Erdalkalimetallen anhaftende Oxidschicht wurde unter Petroläther mit einem Messer sorgfältig abgeschabt,bzw. ein Kernstück herausgeschnitten.
Magnesium,Aluminium und Tellur,die im Handel auch in Pulverform erhältlich sind, wurden gekörnt,als Band oder im Falle des Tellurs in kompakten Stücken eingesetzt,da sie sonst bei Erreichen der Reaktionstemperatur explosionsartig,unter Bruch der Quarzampulle abreagierten.

F Anhang II

I Röntgenographische und rechnerische Methoden bei der Bestimmung der Kristallstrukturen

1. Bestimmung der Raumgruppen

Die Symetrie des reziproken Gitters wurde an Hand von Weißenbergaufnahmen und (oder) Precessionaufnahmen bestimmt und daraus die Lauegruppe abgeleitet. Zusätzlich mit den gesetzmäßigen Auslöschungen ergaben sich dann die möglichen Raumgruppen.

2. Bestimmung der Gitterkonstanten

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte nach der Braggschen Beziehung:

$$n\lambda = 2\, d_a \sin\vartheta$$

n = Ordnung des betrachteten Achsreflexes
λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung
d_a = Identitätsperiode in Achsrichtung
ϑ = Glanzwinkel des betrachteten Achsreflexes

die ϑ-Werte der Achsenserien wurden mit Hilfe von Weißenbergaufnahmen mit CuK_α-Strahlung ermittelt. Um eventuelle Fehler beim Entwickeln und Fixieren der Filme, sowie auch Fehler des Kammerradius auszuschalten, wurden die verwendeten Aufnahmen mit Siliziumpulver definierten Reinheitsgrades geeicht und die ϑ-Werte danach korrigiert.

3. Bestimmung der Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle und der röntgenographischen Dichte

Die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle wurde mit Hilfe der Beziehung

$$Z = \frac{V_E \cdot N_L \cdot d_{exp.}}{MG}$$

V_E = Volumen der Elementarzelle

N_L = Loschmidtsche Zahl

$d_{exp.}$ = experimentelle Dichte

MG = Molekulargewicht

bestimmt.

Die röntgenographische Dichte errechnet sich dementsprechend nach

$$d_{röntg.} = \frac{Z \cdot MG}{V_E \cdot N_L}$$

4. Bestimmung der Reflexintensitäten

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten wurden verschieden stark belichtete Weißenberg- oder Precessionaufnahmen angefertigt und mit einem Graukeil abgeschätzt. An Hand von Reflexen mittlerer Intensität wurden diese Aufnahmen einander angeglichen und die damit erhaltenen Werte gemittelt.
Bei diesen Intensitäten handelt es sich um relative Intensitäten mit willkürlich gewähltem Standard. Sie lassen sich mit Hilfe eines Skalierungsfaktors K auf absolute Intensitäten umrechnen. Die Berechnung des Skalierungsfaktors K erfolgt aus den berechneten und beobachteten Strukturamplituden.

5. Intensitätskorrekturen

5.1 Absorption

Beim Durchtritt durch den Kristall wird die Röntgenstrahlung teilweise absorbiert. Für die beobachteten Intensitäten gilt allgemein:

$$I_{beob.} = I_{theor.} \cdot A(\vartheta)$$

A = Absorptionsfaktor

Bei allen Phasen,deren Struktur mit Hilfe von CuK_{α}- Strahlung aufgenommenen Weißenbergaufnahmen gerechnet wurde,wurde eine Absorptionskorrektur für zylinderförmigen Habitus vorgenommen.Der Durchmesser dieser Kristalle wurde unter der Stereolupe abgeschätzt und der Massenschwächungskoeffizient für die Verbindung gerechnet.Der Absorptionsfaktor $A(\vartheta)$ ist für die verschiedenen r-Werte bei K.SAGEL,Tabelle zur Röntgenstrukturanalyse S.126 (21) tabelliert.Mit diesen Werten wurden die Intensitäten der Reflexe korrigiert.Bei den Phasen $MgAl_2Te_4$, $MgGa_2Te_4$ und $MgIn_2Te_4$ wurde bei den mit Mo - Strahlung aufgenommenen Precessionaufnahmen auf eine Absorptionskorrektur verzichtet.

5.2 Polarisations- und Lorentzfaktor

Die so gewonnenen Intensitäten wurden durch den Lorentz (L) - und Polarisationsfaktor (P) sowie die geometrischen Faktoren (G) dividiert.Man erhält damit den experimentellen Strukturfaktor F^2 der durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$I = K^2 \cdot F^2 \cdot P \cdot L \cdot G$$

G,P und L sind winkelabhängige Größen,sie wurden über Standardprogramme an der Telefunken - TR 4 (bzw. TR 440) - Rechenanlage eingeführt.

6. Strukturbestimmung

Zur Herleitung der ungefähren Parameter der Strukturen wurden Pattersonsynthesen verwendet.Im dreidimensionalen Fall ist die Pattersonfunktion gegeben durch:

$$P_{(u,v,w)} = \frac{1}{V^2} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \left|F_{hkl}(beo)\right|^2 \quad e^{-2\pi i(hu + kv + lz)}$$

u,v,w = Koordinaten des Pattersonraumes

V = Volumen der Elementarzelle

$\left|F_{hkl}(beo)\right|$ = beobachtete Strukturamplitude des Reflexes hkl

Die beobachteten Strukturamplituden errechnen sich aus:

$$F_{hkl}(beo) = K \frac{I_{hkl}}{P.L}$$

I_{hkl} = Intensität des Reflexes hkl

$P.L$ = Polarisations-Lorentzfaktor

K = Skalierungsfaktor

Der Skalierungsfaktor K wird hier zunächst als eins angenommen.Zur Verminderung des Rechenaufwandes wurden nur zweidimensionale Projektionen des Pattersonraumes verwendet.Für diesen Fall vereinfacht sich die Summation zu

$$P_{(u,v)} = \frac{1}{F^2} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left|F_{hk0}(beo)\right|^2 \quad e^{-2\pi i(hu + kv)}$$

F = Projektionsfläche der Elementarzelle

Der Vektor vom Nullpunkt des Pattersonraumes zu einem Maximum der Pattersonfunktion ist dem Vektor zwischen zwei Atomen A und B im realen Kristallraum gleich. Das Gewicht der Endpunkte dieser Vektoren ist dem Produkt der Elektronenzahlen von A und B proportional.

Die Lage der Pattersonmaxima ist somit durch die Differenz der Atomkoordinaten im realen Kristallraum gegeben.Durch Kombination der in der Raumgruppe möglichen

Punktlagen wurden die Pattersonmaxima zugeordnet und die ungefähren Parameter der Atome abgeleitet.Mit den abgeschätzten Parametern konnten nun die Phasen der Strukturamplituden F berechnet werden.
Die Strukturamplitude F ist gegeben durch:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \cdot e^{2\pi i(hx + ky + lz)}$$

f_i = Atomformamplituden des streuenden Atoms
x,y,z = Koordinaten des Atoms in der Zelle gemessen in Gitterkonstanten a,b,c

Summiert wird dabei über alle Atome i der Zelle.Die Atomformamplituden der einzelnen Elemente sind in Abhängigkeit von $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ bei K.SAGEL (21) tabelliert.
Alle Pattersonsummationen wurden mit Standardprogrammen (58) an der Telefunken-TR 4 (bzw. TR 440) - Rechenanlage im d n/100-Netz gerechnet.Die ermittelten Parameter wurden mit programmierten trial - and - error - cyclen überprüft.In diesen trial - and - error - cyclen wurden die beobachteten und berechneten Strukturamplituden bei Variation des Parameters in Schritten von 0.001 verglichen und der jeweils beste Zuverlässigkeitsindex aufgesucht.

Als Maß für die Genauigkeit einer Strukturbestimmung ist der R - Wert oder Zuverlässigkeitsindex definiert:

$$R = \frac{\sum \left| F_{(beo)} - F_{(ber)} \right|}{\left| F_{(beo)} \right|}$$

Eine Struktur wird im Prinzip als richtig angesehen,wenn ihr R - Wert unter 0.20 liegt.Die einzelnen umfangreichen Rechenoperationen wurden mit Hilfe von Algolstandardprogrammen an der Telefunken TR 4 (bzw. TR 440) - Rechenanlage der Bayrischen Akademie der Wissenschaften in München durchgeführt.

II Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden

Tab.21 Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden der Verbindung $SrAl_2Te_4$

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta	h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
1	1	0	44.890	65.417	-20.527	7	5	0	29.601	36.058	-6.457
2	0	0	66.963	88.210	-21.246	7	7	0	21.624	24.147	-2.523
2	2	0	186.580	192.027	-5.448	8	0	0	69.726	64.757	4.969
3	1	0	168.118	191.071	-23.853	8	2	0	150.409	124.282	26.128
3	3	0	313.102	287.351	25.751	8	4	0	137.649	112.120	25.530
4	0	0	36.817	58.386	-21.569	8	6	0	65.492	57.822	7.670
4	2	0	143.505	159.611	-16.106	9	1	0	137.587	119.156	18.431
4	4	0	144.296	137.816	6.480	9	3	0	207.897	187.207	20.690
5	1	0	43.780	56.458	-12.678	9	5	0	146.766	118.264	28.502
5	3	0	176.231	162.709	13.522	10	0	0	20.710	32.221	-11.511
5	5	0	53.870	53.154	0.715	10	2	0	83.589	92.886	-9.297
6	0	0	317.772	340.470	-22.698						
6	2	0	50.954	60.795	-9.841	R - Wert (hk0) : 0.124					
6	4	0	31.283	47.000	-15.717	1	0	1	0.000	0.000	0.000
6	6	0	300.161	277.607	22.553	2	1	1	235.451	267.578	-32.127
7	1	0	31.102	36.995	-5.893	3	0	1	0.000	0.000	0.000
7	3	0	125.956	121.534	4.422	3	2	1	0.000	0.000	0.000

Tab.21 Fortsetzung

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta	h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
4	1	1	214.709	235.996	-21.287	7	4	1	181.942	177.112	4.830
4	3	1	0.000	6.340	-6.340	7	6	1	0.000	9.268	-9.268
5	0	1	0.000	0.000	0.000	8	1	1	189.579	177.112	4.830
5	2	1	216.836	200.561	16.275	8	3	1	0.000	4.524	-4.524
5	4	1	210.091	189.984	20.107	8	5	1	159.271	142.518	16.753
6	1	1	0.000	11.441	-11.441	9	0	1	0.000	0.000	0.000
6	3	1	0.000	0.314	-0.314	9	2	1	0.000	13.330	-13.330
6	5	1	0.000	9.710	-9.710	10	1	1	181.163	153.271	27.892
7	0	1	0.000	0.000	0.000	R - Wert (hkl) : 0.130					
7	2	1	184.802	182.664	2.139						

Tab.22 Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden der Verbindung $SrGa_2Te_4$

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta	h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
1	1	0	103.024	134.731	-31.707	4	0	0	0.000	2.786	-2.786
2	0	0	35.831	21.249	14.582	4	2	0	193.921	212.068	-18.147
2	2	0	218.584	254.354	-35.761	4	4	0	171.529	183.968	-12.439
3	1	0	123.842	131.164	-7.322	5	1	0	119.693	105.608	14.085
3	3	0	306.142	341.007	-34.865	5	3	0	123.928	116.743	7.185

Tab.22 Fortsetzung

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
5	5	0	112.768	93.959	18.809
6	0	0	392.986	384.654	8.332
6	2	0	33.770	17.127	16.643
6	4	0	0.000	6.417	-6.417
6	6	0	324.766	313.939	10.827
7	1	0	71.321	77.836	-6.516
7	3	0	72.099	81.963	-9.865
7	5	0	67.477	72.775	-5.298
7	7	0	42.164	58.301	-16.138
8	0	0	50.411	26.390	24.022
8	2	0	175.291	161.544	13.747
8	4	0	159.787	147.896	11.892
8	6	0	32.899	23.624	9.275
9	1	0	98.896	82.969	15.927
9	3	0	235.409	221.683	13.726
9	5	0	106.588	84.375	22.214
10	0	0	0.000	1.904	-1.904
10	2	0	114.216	126.315	-12.100

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
R - Wert (hk0) : 0.115					
1	0	1	0.000	0.000	0.000
2	1	1	206.846	267.449	-60.603
3	0	1	0.000	0.000	0.000
3	2	1	0.000	6.905	-6.905
4	1	1	236.941	235.699	1.242
4	3	1	0.000	6.330	-6.330
5	0	1	0.000	0.000	0.000
5	2	1	219.353	200.217	19.136
5	4	1	197.788	189.600	8.188
6	1	1	0.000	11.419	-11.419
6	3	1	0.000	0.314	-0.314
6	5	1	0.000	9.687	-9.687
7	0	1	0.000	0.000	0.000
7	2	1	197.945	182.258	15.688
7	4	1	194.348	176.682	17.666
7	6	1	0.000	9.243	-9.243

Tab.22 Fortsetzung

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta	h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
8	1	1	190.421	161.927	28.494	9	2	1	0.000	13.294	-13.294
8	3	1	0.000	4.512	-4.512	10	1	1	182.457	152.846	29.611
8	5	1	144.413	142.130	2.282						
9	0	1	0.000	0.000	0.000						

R - Wert (hkl) : 0.138

Tab.23 Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden der Verbindung $SrIn_2Te_4$

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta	h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
1	1	0	150.023	191.559	-41.536	6	0	0	450.449	424.041	26.408
2	0	0	25.558	17.662	7.895	6	2	0	38.072	20.967	17.105
2	2	0	334.300	347.404	-13.104	6	4	0	81.018	83.277	-2.259
3	1	0	66.747	53.459	13.288	6	6	0	348.334	338.142	10.192
3	3	0	350.869	392.340	-41.472	7	1	0	80.538	88.965	-8.428
4	0	0	123.009	107.354	15.655	7	3	0	25.801	32.485	-6.684
4	2	0	248.773	251.196	-2,423	7	5	0	66.539	87.965	-21.426
4	4	0	223.462	202.119	21.043	7	7	0	48.840	63.275	-14.435
5	1	0	160.222	176.583	-16.362	8	0	0	25.565	39.018	-13.453
5	3	0	114.019	109.492	4.527	8	2	0	281.542	248.450	33.092
5	5	0	180.088	193.806	-13.718	8	4	0	218.971	188.084	30.887

Tab.23 Fortsetzung

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
8	6	0	27.030	26.179	0.851
9	1	0	35.753	23.144	12.609
9	3	0	204.481	239.497	-35.016
9	5	0	65.045	64.473	0.573
10	0	0	137.825	125.058	12.767
10	2	0	146.728	123.305	23.424

R - Wert (hk0) : 0.108

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
1	0	1	0.000	0.000	0.000
2	1	1	255.673	259.531	-3.859
3	0	1	0.000	0.000	0.000
3	2	1	66.216	40.715	25.501
4	1	1	247.533	261.173	-13.641
4	3	1	47.987	42.644	5.342
5	0	1	0.000	0.000	0.000
5	2	1	143.224	158.836	-15.612
5	4	1	150.443	171.880	-21.437
6	1	1	95.436	72.212	23.224
6	3	1	0.000	12.063	-12.063
6	5	1	59.784	50.114	9.670
7	0	1	0.000	0.000	0.000
7	2	1	207.446	190.811	16.635
7	4	1	213.042	211.379	1.662
7	6	1	50.152	63.106	-12.953
8	1	1	118.174	117.852	0.323
8	3	1	0.000	19.967	-19.967
8	5	1	82.255	84.625	-2.370
9	0	1	0.000	0.000	0.000
9	2	1	100.305	75.940	24.365
10	1	1	168.948	173.767	-4.819

R - Wert (hkl) : 0.106

Tab.24 Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden der Verbindung $BaAl_2Te_4$

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
1	1	0	30.777	28.618	2.159
2	0	0	60.505	53.900	6.605
2	2	0	225.696	225.387	0.309
3	1	0	219.563	224.785	-5.222
3	3	0	227.152	229.256	-2.104
4	0	0	27.152	29.256	-2.104
4	2	0	198.303	190.214	8.089
4	4	0	176.427	166.701	9.726
5	1	0	27.248	29.118	-1.807
5	3	0	194.789	191.530	3.259
5	5	0	26.216	29.383	-3.168
6	0	0	375.670	371.591	4.079
6	2	0	31.794	35.568	-3.773
6	4	0	26.420	23.041	3.378
6	6	0	301.541	305.071	-3.503
7	1	0	26.216	12.985	13.230
7	3	0	154.625	147.124	7.500
7	5	0	25.853	14.467	11.387
7	7	0	0.000	4.107	-4.107
8	0	0	48.844	42.337	6.507
8	2	0	153.097	149.477	3.620
8	4	0	136.114	136.256	-0.142
8	6	0	25.277	38.051	-12.774
9	1	0	141.159	142.846	-1.687
9	3	0	154.038	169.616	-15.578
9	5	0	135.124	140.510	-5.386
10	0	0	15.986	11.971	4.015
10	2	0	105.038	115.254	-10.216
10	4	0	91.691	106.928	-15.237
R - Wert (hk0) : 0.080					
1	0	1	0.000	0.000	0.000
2	1	1	248.131	268.805	-20.674
3	0	1	0.000	0.000	0.000
3	2	1	0.000	6.967	-6.967
4	1	1	231.507	238.106	-6.599

Tab.24 Fortsetzung

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
4	3	1	0.000	6.409	-6.409
5	0	1	0.000	0.000	0.000
5	2	1	231.264	202.914	28.350
5	4	1	206.723	192.572	14.141
6	1	1	0.000	11.591	-11.591
6	3	1	0.000	0.319	-0.319
6	5	1	0.000	9.863	-9.863
7	0	1	0.000	0.000	0.000
7	2	1	195.435	185.372	10.063
7	4	1	217.070	179.970	37.100
7	6	1	0.000	9.432	-9.432
8	1	1	162.802	164.941	-2.139
8	3	1	0.000	4.599	-4.599
8	5	1	177.063	145.080	31.982
9	0	1	0.000	0.000	0.000
9	2	1	0.000	13.566	-13.566
10	1	1	170.802	156.083	14.72
10	3	1	0.000	4.392	-4.392

R-Wert (hkl) : 0.128

Tab.25 Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden der Verbindung $BaGa_2Te_4$

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
1	1	0	94.392	98.072	-3.680
2	0	0	22.730	13.282	9.449
2	2	0	262.781	287.982	-25.200
3	1	0	148.207	163.380	-15.173
3	3	0	321.385	314.937	6.447
4	0	0	34.509	26.924	7.586
4	2	0	220.574	243.165	-22.591
4	4	0	221.165	213.344	7.821
5	1	0	70.997	78.960	-7.963
5	3	0	169.164	144.709	24.455

Tab.25 Fortsetzung

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
5	5	0	88.020	70.758	17.262
6	0	0	425.338	416.052	9.285
6	2	0	0.000	8.717	-8.717
6	4	0	36.200	18.068	18.132
6	6	0	372.96	341.463	31.497
7	1	0	50.819	54.413	-3.595
7	3	0	89.755	106.819	-17.064
7	5	0	48.747	51.661	-2.914
7	7	0	27.145	38.742	-11.597
8	0	0	0.000	3.452	-3.452
8	2	0	228.723	187.024	41.699
8	4	0	184.712	172.273	12.438
8	6	0	0.000	3.423	-3.423
9	1	0	114.825	105.997	8.828
9	3	0	192.513	204.382	-11.869
9	5	0	73.283	105.986	-32.702
10	0	0	0.000	22.550	-22.550
10	2	0	145.497	148.907	-3.410

R - Wert (hk0) : 0.107

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
1	0	1	0.000	0.000	0.000
2	1	1	232.019	268.679	-36.660
3	0	1	0.000	0.000	0.000
3	2	1	0.000	6.957	-6.957
4	1	1	231.039	237.714	-6.675
4	3	1	0.000	6.395	-6.395
5	0	1	0.000	0.000	0.000
5	2	1	206.397	202.443	3.954
5	4	1	217.561	192.038	25.523
6	1	1	0.000	11.560	-11.560
6	3	1	0.000	0.318	-0.318
6	5	1	0.000	9.831	-9.831
7	0	1	0.000	0.000	0.000
7	2	1	192.154	184.805	7.349
7	4	1	191.739	179.364	12.375
7	6	1	0.000	9.397	-9.397

Tab.25 Fortsetzung

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta	h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
8	1	1	183.910	164.386	19.524	9	2	1	0.000	13.515	-13.515
8	3	1	0.000	4.583	-4.583	10	1	1	177.346	155.469	21.877
8	5	1	159.821	144.531	15.290						
9	0	1	0.000	0.000	0.000	R - Wert (hkl) : 0.118					

Tab.26 Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden der Verbindung $BaIn_2Te_4$

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta	k	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
1	1	0	118.563	151.223	-32.660	6	0	0	457.983	451.617	6.366
2	0	0	63.839	49.782	14.057	6	2	0	77.506	53.832	23.674
2	2	0	355,057	384.311	-29.254	6	4	0	101.703	106.275	-4.572
3	1	0	107.462	86.476	20.985	6	6	0	356.461	353.751	3.711
3	3	0	276.303	361.948	-85.645	7	1	0	58.281	58.910	-0.629
4	0	0	176.915	145.428	31.487	7	3	0	26.592	29.319	-2.727
4	2	0	252.838	272.485	-19.647	7	5	0	40.428	51.241	-10.813
4	4	0	226.744	223.782	2.962	7	7	0	19.810	33.715	-13.906
5	1	0	148.577	155.972	-7.395	8	0	0	26.529	22.846	3.684
5	3	0	163.880	150.481	13.399	8	2	0	293.700	277.398	16.302
5	5	0	142.759	174.340	-31.582	8	4	0	232.727	222.132	10.596

Tab.26 Fortsetzung

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
8	6	0	30.279	18.585	11.684
9	1	0	53.932	43.066	10.866
9	3	0	192.050	211.286	-19.236
9	5	0	75.863	71.916	3.947
10	0	0	165.845	159.967	5.878
10	2	0	206.037	135.577	70.460

R - Wert (hk0) : 0.116

1	0	1	0.000	0.000	0.000
2	1	1	250.858	254.136	-3.278
3	0	1	0.000	0.000	0.000
3	2	1	64.818	53.975	10.843
4	1	1	242.111	264.863	-22.752
4	3	1	46.893	36.820	10.074
5	0	1	0.000	0.000	0.000
5	2	1	139.963	151.480	-11.517
5	4	1	147.406	155.403	-7.996
6	1	1	93.380	84.015	9.366
6	3	1	0.000	11.608	-11.608
6	5	1	59.511	70.693	-11.181
7	0	1	0.000	0.000	0.000
7	2	1	204.827	196.451	8.376
7	4	1	213.114	212.002	1.112
7	6	1	51.819	54.474	-2.655
8	1	1	118.214	108.064	10.150
8	3	1	0.000	15.914	-15.914
8	5	1	85.742	70.845	14.897
9	0	1	0.000	0.000	0.000
9	2	1	103.639	90.528	13.111
10	1	1	183.881	174.908	8.973

R - Wert (hkl) : 0.087

Tab.27 Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden der Verbindung $NaInTe_2$

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
1	1	0	197.120	211.418	-14.298
2	0	0	47.481	29.705	17.776
2	2	0	311.753	341.079	-29.326
3	1	0	0.000	13.750	-13.750
3	3	0	411.759	407.236	4.523
4	0	0	102.089	120.460	-18.372
4	2	0	177.905	208.162	-30.257
4	4	0	175.646	162.884	12.762
5	1	0	191.845	208.104	-30.257
5	3	0	133.795	109.736	24.059
5	5	0	280.370	255.347	25.024
6	0	0	361.149	382.626	-21.476
6	2	0	0.000	1.829	-1.829
6	4	0	116.851	92.510	24.340
6	6	0	273.943	287.767	-13.823
7	1	0	82.084	89.114	-7.008
7	3	0	127.396	105.824	21.572
7	5	0	79.213	75.082	4.131
7	7	0	76.793	80.548	-3.755
8	0	0	82.870	89.114	-6.245
8	2	0	271.314	253.866	17.449
8	4	0	151.115	151.230	-0.115
8	6	0	66.090	56.184	9.907
9	1	0	30.263	18.269	11.994
9	3	0	213.458	226.510	-13.052
10	0	0	180.996	165.966	15.029

R - Wert (hk0) : 0.091

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
1	0	1	0.000	0.000	0.000
2	1	1	246.061	251.428	-5.367
3	0	1	0.000	0.000	0.000
3	2	1	65.792	61.805	3.987
4	1	1	296.818	274.732	22.087
4	3	1	36.914	70.265	-33.351
5	0	1	0.000	0.000	0.000
5	2	1	134.946	126.220	8.726

Tab.27 Fortsetzung

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta	h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
5	4	1	151.719	148.204	3.515	8	1	1	79.521	75.334	4.187
6	1	1	112.217	114.797	-2.580	8	3	1	0.000	19.984	-19.984
6	3	1	44.918	30.028	14.890	8	5	1	53.090	44.304	8.786
6	5	1	65.560	65.264	0.296	9	0	1	0.000	0.000	0.000
7	0	1	0.000	0.000	0.000	9	2	1	124.901	109.660	15.242
7	2	1	179.232	184.490	-5.258	10	1	1	166.741	168.784	-2.043
7	4	1	229.558	221.724	7.834						
7	6	1	78.994	99.961	-20.967	R - Wert (hkl) : 0.087					

Tab.28 Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden der Verbindung $KInTe_2$

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta	h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
1	1	0	171.323	187.982	-16.589	4	4	0	196.076	190.336	5.740
2	0	0	0.000	8.768	-8.768	5	1	0	181.691	189.596	-7.905
2	2	0	317.645	354.647	-37.003	5	3	0	115.724	113.941	1.784
3	1	0	53.728	44.781	8.927	5	5	0	226.235	220.606	5.629
3	3	0	370.897	399.309	-28.412	6	0	0	396.165	416.558	-20.393
4	0	0	108.251	118.102	-9.851	6	2	0	0.000	12.877	-12.877
4	2	0	223.851	240.954	-17.103	6	4	0	93.130	90.280	2.850

Tab.28 Fortsetzung

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
6	6	0	347.384	327.477	19.908
7	1	0	92.360	88.165	4.194
7	3	0	66.888	61.250	5.638
7	5	0	92.018	83.525	8.493
7	7	0	73.344	66.323	7.021
8	0	0	66.984	59.725	7.259
8	2	0	282.225	257.949	24.277
8	4	0	198.508	180.409	18.099
8	6	0	50.328	38.220	12.109
9	1	0	0.000	9.774	-9.774
9	3	0	256.577	238.035	18.542
9	5	0	78.463	59.906	18.557
10	0	0	150.985	147.788	3.198
10	2	0	115.262	105.860	9.402
10	4	0	97.418	110.389	-12.971

R - Wert (hk0) : 0.082

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
1	0	1	0.000	0.000	0.000
2	1	1	236.795	258.068	-21.274
3	0	1	0.000	0.000	0.000
3	2	1	59.802	49.964	9.838
4	1	1	277.449	269.957	7.491
4	3	1	47.389	54.321	-6.932
5	0	1	0.000	0.000	0.000
5	2	1	150.044	148.012	2.032
5	4	1	178.386	166.032	12.354
6	1	1	86.236	90.815	-4.579
6	3	1	0.000	18.669	-18.669
6	5	1	43.006	58.747	-15.742
7	0	1	0.000	0.000	0.000
7	2	1	190.179	192.736	-2.557
7	4	1	234.626	221.179	13.447
7	6	1	66.277	80.097	-13.820
8	1	1	104.928	103.707	1.221
8	3	1	29.490	21.617	7.873

Tab.28 Fortsetzung

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta	h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
8	5	1	89.976	69.362	20.614	10	1	1	170.629	177.551	-6.922
9	0	1	0.000	0.000	0.000	R - Wert (hkl) : 0.087					
9	2	1	108.230	92.598	15.632						

Tab.29 Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden der Phase $Ba_7Al_6Te_{16}$

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta	h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
2	0	0	0.000	0.000	0.000	5	4	0	0.000	0.000	0.000
2	1	0	0.000	0.000	0.000	5	5	0	0.000	0.000	0.000
2	2	0	0.000	0.000	0.000	6	0	0	0.000	0.000	0.000
3	0	0	0.000	0.000	0.000	6	1	0	0.000	0.000	0.000
3	1	0	0.000	0.000	0.000	6	2	0	0.000	0.000	0.000
3	2	0	0.000	0.000	0.000	6	3	0	0.000	0.000	0.000
3	3	0	0.000	0.000	0.000	6	4	0	0.000	0.000	0.000
4	0	0	0.000	0.000	0.000	6	5	0	0.000	0.000	0.000
4	1	0	0.000	0.000	0.000	6	6	0	0.000	0.000	0.000
4	2	0	0.000	0.000	0.000	7	0	0	0.000	0.000	0.000
4	3	0	0.000	0.000	0.000	7	1	0	0.000	0.000	0.000
4	4	0	1583.379	1163.331	420.049	7	2	0	0.000	0.000	0.000
5	0	0	0.000	0.000	0.000	7	3	0	0.000	0.000	0.000
5	1	0	0.000	0.000	0.000	7	4	0	0.000	0.000	0.000
5	2	0	0.000	0.000	0.000	7	5	0	0.000	0.000	0.000
5	3	0	0.000	0.000	0.000	7	6	0	0.000	0.000	0.000

Tab.29 Fortsetzung

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
7	7	0	0.000	0.000	0.000
8	0	0	466.728	389.253	77.475
8	1	0	0.000	0.000	0.000
8	2	0	0.000	0.000	0.000
8	3	0	0.000	0.000	0.000
8	4	0	0.000	0.000	0.000
8	5	0	0.000	0.000	0.000
8	6	0	0.000	0.000	0.000
8	7	0	0.000	0.000	0.000
8	8	0	5186.544	4810.861	375.682
9	0	0	0.000	0.000	0.000
9	1	0	0.000	0.000	0.000
9	2	0	0.000	0.000	0.000
9	3	0	0.000	0.000	0.000
9	4	0	0.000	0.000	0.000
9	5	0	0.000	0.000	0.000
9	6	0	0.000	0.000	0.000
9	7	0	0.000	0.000	0.000
9	8	0	0.000	0.000	0.000
9	9	0	0.000	0.000	0.000
10	0	0	0.000	0.000	0.000
10	1	0	0.000	0.000	0.000
10	2	0	0.000	0.000	0.000
10	3	0	0.000	0.000	0.000
10	4	0	0.000	0.000	0.000
10	5	0	0.000	0.000	0.000
10	6	0	0.000	0.000	0.000
10	7	0	0.000	0.000	0.000
10	8	0	0.000	0.000	0.000
10	9	0	0.000	0.000	0.000
10	10	0	0.000	0.000	0.000
11	0	0	0.000	0.000	0.000
11	1	0	0.000	0.000	0.000
11	2	0	0.000	0.000	0.000
11	3	0	0.000	0.000	0.000
11	4	0	0.000	0.000	0.000
11	5	0	0.000	0.000	0.000
11	6	0	0.000	0.000	0.000
11	7	0	0.000	0.000	0.000
11	8	0	0.000	0.000	0.000
11	9	0	0.000	0.000	0.000
11	10	0	0.000	0.000	0.000
11	11	0	0.000	0.000	0.000
12	0	0	0.000	0.000	0.000
12	1	0	0.000	0.000	0.000
12	2	0	0.000	0.000	0.000
12	3	0	0.000	0.000	0.000
12	4	0	4437.883	5061.534	-623.651

Tab.29 Fortsetzung

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta	h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
12	5	0	0.000	0.000	0.000	14	3	0	0.000	0.000	0.000
12	6	0	0.000	0.000	0.000	14	4	0	0.000	0.000	0.000
12	7	0	0.000	0.000	0.000	14	5	0	0.000	0.000	0.000
12	8	0	0.000	0.000	0.000	14	6	0	0.000	0.000	0.000
12	9	0	0.000	0.000	0.000	14	7	0	0.000	0.000	0.000
12	10	0	0.000	0.000	0.000	14	8	0	0.000	0.000	0.000
12	11	0	0.000	0.000	0.000	14	9	0	0.000	0.000	0.000
12	12	0	3002.178	2870.662	131.516	14	10	0	0.000	0.000	0.000
13	0	0	0.000	0.000	0.000	14	11	0	0.000	0.000	0.000
13	1	0	0.000	0.000	0.000	14	12	0	0.000	0.000	0.000
13	2	0	0.000	0.000	0.000	14	13	0	0.000	0.000	0.000
13	3	0	0.000	0.000	0.000	14	14	0	0.000	0.000	0.000
13	4	0	0.000	0.000	0.000	15	0	0	0.000	0.000	0.000
13	5	0	0.000	0.000	0.000	15	1	0	0.000	0.000	0.000
13	6	0	0.000	0.000	0.000	15	2	0	0.000	0.000	0.000
13	7	0	0.000	0.000	0.000	15	3	0	0.000	0.000	0.000
13	8	0	0.000	0.000	0.000	15	4	0	0.000	0.000	0.000
13	9	0	0.000	0.000	0.000	15	5	0	0.000	0.000	0.000
13	10	0	0.000	0.000	0.000	15	6	0	0.000	0.000	0.000
13	11	0	0.000	0.000	0.000	15	7	0	0.000	0.000	0.000
13	12	0	0.000	0.000	0.000	15	8	0	0.000	0.000	0.000
13	13	0	0.000	0.000	0.000	15	9	0	0.000	0.000	0.000
14	0	0	0.000	0.000	0.000	15	10	0	0.000	0.000	0.000
14	1	0	0.000	0.000	0.000	15	11	0	0.000	0.000	0.000
14	2	0	0.000	0.000	0.000	15	12	0	0.000	0.000	0.000

Tab.29 Fortsetzung

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta	h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
15	13	0	0.000	0.000	0.000	17	3	0	0.000	0.000	0.000
15	14	0	0.000	0.000	0.000	17	4	0	0.000	0.000	0.000
15	15	0	0.000	0.000	0.000	17	5	0	0.000	0.000	0.000
16	0	0	815.834	606.214	209.620	17	6	0	0.000	0.000	0.000
16	1	0	0.000	0.000	0.000	17	7	0	0.000	0.000	0.000
16	2	0	0.000	0.000	0.000	17	8	0	0.000	0.000	0.000
16	3	0	0.000	0.000	0.000	17	9	0	0.000	0.000	0.000
16	4	0	0.000	0.000	0.000	17	10	0	0.000	0.000	0.000
16	5	0	0.000	0.000	0.000	17	11	0	0.000	0.000	0.000
16	6	0	0.000	0.000	0.000	17	12	0	0.000	0.000	0.000
16	7	0	0.000	0.000	0.000	17	13	0	0.000	0.000	0.000
16	8	0	3939.074	4099.375	-160.301	17	14	0	0.000	0.000	0.000
16	9	0	0.000	0.000	0.000	17	15	0	0.000	0.000	0.000
16	10	0	0.000	0.000	0.000	17	16	0	0.000	0.000	0.000
16	11	0	0.000	0.000	0.000	17	17	0	0.000	0.000	0.000
16	12	0	0.000	0.000	0.000	18	0	0	0.000	0.000	0.000
16	13	0	0.000	0.000	0.000	18	1	0	0.000	0.000	0.000
16	14	0	0.000	0.000	0.000	18	2	0	0.000	0.000	0.000
16	15	0	0.000	0.000	0.000	18	3	0	0.000	0.000	0.000
16	16	0	3463.848	3632.564	-168.716	18	4	0	0.000	0.000	0.000
17	0	0	0.000	0.000	0.000	18	5	0	0.000	0.000	0.000
17	1	0	0.000	0.000	0.000	18	6	0	0.000	0.000	0.000
17	2	0	0.000	0.000	0.000	18	7	0	0.000	0.000	0.000

Tab.29 Fortsetzung

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta	h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
18	8	0	0.000	0.000	0.000	19	14	0	0.000	0.000	0.000
18	9	0	0.000	0.000	0.000	19	15	0	0.000	0.000	0.000
18	10	0	0.000	0.000	0.000	19	16	0	0.000	0.000	0.000
18	11	0	0.000	0.000	0.000	19	17	0	0.000	0.000	0.000
18	12	0	0.000	0.000	0.000	19	18	0	0.000	0.000	0.000
18	13	0	0.000	0.000	0.000	19	19	0	0.000	0.000	0.000
18	14	0	0.000	0.000	0.000	20	0	0	0.000	0.000	0.000
18	15	0	0.000	0.000	0.000	20	1	0	0.000	0.000	0.000
18	16	0	0.000	0.000	0.000	20	2	0	0.000	0.000	0.000
18	17	0	0.000	0.000	0.000	20	3	0	0.000	0.000	0.000
18	18	0	0.000	0.000	0.000	20	4	0	967.763	769.578	198.184
19	0	0	0.000	0.000	0.000	20	5	0	0.000	0.000	0.000
19	1	0	0.000	0.000	0.000	20	6	0	0.000	0.000	0.000
19	2	0	0.000	0.000	0.000	20	7	0	0.000	0.000	0.000
19	3	0	0.000	0.000	0.000	20	8	0	0.000	0.000	0.000
19	4	0	0.000	0.000	0.000	20	9	0	0.000	0.000	0.000
19	5	0	0.000	0.000	0.000	20	10	0	0.000	0.000	0.000
19	6	0	0.000	0.000	0.000	20	11	0	0.000	0.000	0.000
19	7	0	0.000	0.000	0.000	20	12	0	3774.917	4256.589	-481.671
19	8	0	0.000	0.000	0.000	20	13	0	0.000	0.000	0.000
19	9	0	0.000	0.000	0.000	20	14	0	0.000	0.000	0.000
19	10	0	0.000	0.000	0.000	20	15	0	0.000	0.000	0.000
19	11	0	0.000	0.000	0.000	20	16	0	0.000	0.000	0.000
19	12	0	0.000	0.000	0.000	20	17	0	0.000	0.000	0.000
19	13	0	0.000	0.000	0.000	20	18	0	0.000	0.000	0.000

Tab.29 Fortsetzung

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
20	19	0	0.000	0.000	0.000
20	20	0	603.884	582.070	21.813
R - Wert (hk0) : 0.102					
2	0	1	0.000	0.000	0.000
2	1	1	0.000	0.000	0.000
2	2	1	0.000	0.000	0.000
3	0	1	0.000	0.000	0.000
3	1	1	0.000	0.000	0.000
3	2	1	0.000	0.000	0.000
3	3	1	87.926	55.088	32.838
4	0	1	0.000	0.000	0.000
4	1	1	0.000	0.000	0.000
4	2	1	0.000	0.000	0.000
4	3	1	0.000	0.000	0.000
4	4	1	143.660	102.970	40.689
5	0	1	0.000	0.000	0.000
5	1	1	0.000	0.000	0.000
5	2	1	0.000	0.000	0.000
5	3	1	72.955	54.550	18.405
5	4	1	0.000	0.000	0.000
5	5	1	80.667	54.026	26.640
6	0	1	0.000	0.000	0.000
6	1	1	0.000	0.000	0.000
6	2	1	0.000	0.000	0.000
6	3	1	0.000	0.000	0.000
6	4	1	0.000	0.000	0.000
6	5	1	0.000	0.000	0.000
6	6	1	0.000	0.000	0.000
7	0	1	0.000	0.000	0.000
7	1	1	72.150	54.026	18.124
7	2	1	0.000	0.000	0.000
7	3	1	0.000	0.000	0.000
7	4	1	0.000	0.000	0.000
7	5	1	0.000	0.000	0.000
7	6	1	0.000	0.000	0.000
7	7	1	75.094	52.518	22.575
8	0	1	121.863	99.258	22.605
8	1	1	0.000	0.000	0.000
8	2	1	0.000	0.000	0.000
8	3	1	0.000	0.000	0.000
8	4	1	3885.886	4313.493	-427.608
8	5	1	0.000	0.000	0.000
8	6	1	0.000	0.000	0.000
8	7	1	0.000	0.000	0.000
8	8	1	104.712	93.434	11.278
8	9	1	0.000	0.000	0.000

Tab. 19 Fortsetzung

k	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta	k	k	l	$F_{(ber)}$	$F_{(beo)}$	Delta
9	0	1	0.000	0.000	0.000	11	3	1	66.529	51.554	14.975
9	1	1	71.433	53.017	18.416	11	4	1	0.000	0.000	0.000
9	2	1	0.000	0.000	0.000	11	5	1	68.867	51.086	17.780
9	3	1	0.000	0.000	0.000	11	6	1	0.000	0.000	0.000
9	4	1	0.000	0.000	0.000	11	7	1	0.000	0.000	0.000
9	5	1	0.000	0.000	0.000	11	8	1	0.000	0.000	0.000
9	6	1	0.000	0.000	0.000	11	9	1	0.000	0.000	0.000
9	7	1	66.529	51.554	14.975	11	10	1	0.000	0.000	0.000
9	8	0	0.000	0.000	0.000	11	11	1	80.715	48.390	32.325
9	9	0	71.070	50.625	20.445	12	0	1	0.000	0.000	0.000
10	0	0	0.000	0.000	0.000	12	1	1	0.000	0.000	0.000
10	1	1	0.000	0.000	0.000	12	2	1	0.000	0.000	0.000
10	2	1	0.000	0.000	0.000	12	3	1	0.000	0.000	0.000
10	3	1	0.000	0.000	0.000	12	4	1	100.128	91.084	9.044
10	4	1	0.000	0.000	0.000	12	5	1	0.000	0.000	0.000
10	5	1	0.000	0.000	0.000	12	6	1	0.000	0.000	0.000
10	6	1	0.000	0.000	0.000	12	7	1	0.000	0.000	0.000
10	7	1	0.000	0.000	0.000	12	8	1	0.000	112.015	112.015
10	8	1	0.000	0.000	0.000	12	9	1	0.000	0.000	0.000
10	9	1	0.000	0.000	0.000	12	10	1	0.000	0.000	0.000
10	10	1	0.000	0.000	0.000	12	11	1	0.000	0.000	0.000
11	0	1	0.000	0.000	0.000	12	12	1	85.561	83.834	1.727
11	1	1	0.000	0.000	0.000	13	0	1	0.000	0.000	0.000
11	2	1	0.000	0.000	0.000	13	1	1	0.000	0.000	0.000

Tab.29 Fortsetzung

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta	h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
13	2	1	0.000	0.000	0.000	14	11	1	0.000	0.000	0.000
13	3	1	73.163	50.160	23.002	14	12	1	0.000	0.000	0.000
13	4	1	0.000	0.000	0.000	14	13	1	0.000	0.000	0.000
13	5	1	75.161	49.704	25.457	14	14	1	0.000	0.000	0.000
13	6	1	0.000	0.000	0.000	15	0	0	0.000	0.000	0.000
13	7	1	0.000	0.000	0.000	15	1	1	55.811	48.820	6.991
13	8	1	0.000	0.000	0.000	15	2	1	0.000	0.000	0.000
13	9	1	0.000	0.000	0.000	15	3	1	0.000	0.000	0.000
13	10	1	0.000	0.000	0.000	15	4	1	0.000	0.000	0.000
13	11	1	60.644	47.128	13.516	15	5	1	0.000	0.000	0.000
13	12	1	0.000	0.000	0.000	15	6	1	0.000	0.000	0.000
13	13	1	63.944	45.917	18.027	15	7	1	59.487	47.547	11.939
14	0	1	0.000	0.000	0.000	15	8	1	0.000	0.000	0.000
14	1	1	0.000	0.000	0.000	15	9	1	61.771	46.716	15.055
14	2	1	0.000	0.000	0.000	15	10	1	0.000	0.000	0.000
14	3	1	0.000	0.000	0.000	15	11	1	0.000	0.000	0.000
14	4	1	0.000	0.000	0.000	15	12	1	0.000	0.000	0.000
14	5	1	0.000	0.000	0.000	15	13	1	0.000	0.000	0.000
14	6	1	0.000	0.000	0.000	15	14	1	0.000	0.000	0.000
14	7	1	0.000	0.000	0.000	15	15	1	70.822	43.318	27.504
14	8	1	0.000	0.000	0.000	16	0	1	82.232	85.411	-3.179
14	9	1	0.000	0.000	0.000	16	1	1	0.000	0.000	0.000
14	10	1	0.000	0.000	0.000	16	2	1	0.000	0.000	0.000

Tab.29 Fortsetzung

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta	h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
16	3	1	0.000	0.000	0.000	17	10	1	0.000	0.000	0.000
16	4	1	3752.996	3831.032	-78.036	17	11	1	0.000	0.000	0.000
16	5	1	0.000	0.000	0.000	17	12	1	0.000	0.000	0.000
16	6	1	0.000	0.000	0.000	17	13	1	0.000	0.000	0.000
16	7	1	0.000	0.000	0.000	17	14	1	0.000	0.000	0.000
16	8	1	88.720	82.371	6.349	17	15	1	74.290	41.942	32.247
16	9	1	0.000	0.000	0.000	17	16	1	0.000	0.000	0.000
16	10	1	0.000	0.000	0.000	17	17	1	77.418	40.613	36.805
16	11	1	0.000	0.000	0.000	18	0	1	0.000	0.000	0.000
16	12	1	0.000	103.247	103.247	18	1	1	0.000	0.000	0.000
16	13	1	0.000	0.000	0.000	18	2	1	0.000	0.000	0.000
16	14	1	0.000	0.000	0.000	18	3	1	0.000	0.000	0.000
16	15	1	0.000	0.000	0.000	18	4	1	0.000	0.000	0.000
16	16	1	104.916	75.153	29.763	18	5	1	0.000	0.000	0.000
17	0	1	0.000	0.000	0.000	18	6	1	0.000	0.000	0.000
17	1	1	60.644	47.128	13.516	18	7	1	0.000	0.000	0.000
17	2	1	0.000	0.000	0.000	18	8	1	0.000	0.000	0.000
17	3	1	0.000	0.000	0.000	18	9	1	0.000	0.000	0.000
17	4	1	0.000	0.000	0.000	18	10	1	0.000	0.000	0.000
17	5	1	0.000	0.000	0.000	18	11	1	0.000	0.000	0.000
17	6	1	0.000	0.000	0.000	18	12	1	0.000	0.000	0.000
17	7	1	63.944	45.917	18.027	18	13	1	0.000	0.000	0.000
17	8	1	0.000	0.000	0.000	18	14	1	0.000	0.000	0.000
17	9	1	66.019	45.145	18.027	18	15	1	0.000	0.000	0.000

Tab.29 Fortsetzung

h	k	l	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
18	15	1	0.000	0.000	0.000
18	16	1	0.000	0.000	0.000
18	17	1	0.000	0.000	0.000
18	18	1	0.000	0.000	0.000
19	0	1	0.000	0.000	0.000
19	1	1	0.000	0.000	0.000
19	2	1	0.000	0.000	0.000
19	3	1	66.019	45.145	20.874
19	4	1	0.000	0.000	0.000
19	5	1	67.023	44.769	22.254
19	6	1	0.000	0.000	0.000
19	7	1	0.000	0.000	0.000
19	8	1	0.000	0.000	0.000
19	9	1	0.000	0.000	0.000
19	10	1	0.000	0.000	0.000
19	11	1	72.598	42.622	29.976
19	12	1	0.000	0.000	0.000
19	13	1	75.104	41.609	33.494
19	14	1	0.000	0.000	0.000
19	15	1	0.000	0.000	0.000
19	16	1	0.000	0.000	0.000
19	17	1	0.000	0.000	0.000
19	18	1	0.000	0.000	0.000
19	19	1	83.075	37.043	45.032
20	0	1	0.000	0.000	0.000
20	1	1	0.000	0.000	0.000
20	2	1	0.000	0.000	0.000
20	3	1	0.000	0.000	0.000
20	4	1	97.363	78.476	18.886
20	5	1	0.000	0.000	0.000
20	6	1	0.000	0.000	0.000
20	7	1	0.000	0.000	0.000
20	8	1	3202.462	3270.472	-68.010
20	9	1	0.000	0.000	0.000
20	10	1	0.000	0.000	0.000
20	11	1	0.000	0.000	0.000
20	12	1	107.197	74.151	33.046
20	13	1	0.000	0.000	0.000
20	14	1	0.000	0.000	0.000
20	15	1	0.000	0.000	0.000
20	16	1	3020.849	3107.502	-86.653
20	17	1	0.000	0.000	0.000
20	18	1	0.000	0.000	0.000
20	19	1	0.000	0.000	0.000
20	20	1	129.526	77.556	52.970

R - Wert (hkl) : 0.103

Tab.30 Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden der Verbindung $MgIn_2Te_4$

h	l	k	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta	h	l	k	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
0	2	0	0.000	0.000	0.000	2	12	0	0.000	0.000	0.000
0	4	0	407.469	340.793	66.676	3	1	0	0.000	0.000	0.000
0	6	0	0.000	0.000	0.000	3	3	0	0.000	0.000	0.000
0	8	0	933.682	851.941	81.741	3	5	0	0.000	0.000	0.000
0	10	0	0.000	0.000	0.000	3	7	0	0.000	0.000	0.000
0	12	0	218.730	221.251	-2.522	3	9	0	0.000	0.000	0.000
0	14	0	0.000	0.000	0.000	3	11	0	0.000	0.000	0.000
1	3	0	0.000	0.000	0.000	4	0	0	1009.045	972.975	36.071
1	5	0	0.000	0.000	0.000	4	2	0	0.000	0.000	0.000
1	7	0	0.000	0.000	0.000	4	4	0	289.083	284.079	5.009
1	9	0	0.000	0.000	0.000	4	6	0	0.000	0.000	0.000
1	11	0	0.000	0.000	0.000	4	8	0	763.929	766.361	-2.432
2	0	0	0.000	0.000	0.000	4	10	0	0.000	0.000	0.000
2	2	0	845.374	821.718	23.656	5	1	0	0.000	0.000	0.000
2	4	0	0.000	0.000	0.000	5	3	0	0.000	0.000	0.000
2	6	0	778.876	683.509	95.367	5	5	0	0.000	0.000	0.000
2	8	0	0.000	0.000	0.000	5	7	0	0.000	0.000	0.000
2	10	0	511.990	552.252	-40.262	5	9	0	0.000	0.000	0.000

Tab.30 Fortsetzung

h	l	k	$F_{(beo)}$	$F_{(ber)}$	Delta
6	0	0	0.000	0.000	0.000
6	2	0	570.952	602.018	-31.066
6	4	0	0.000	0.000	0.000
6	6	0	498.131	549.506	-51.375
6	8	0	0.000	0.000	0.000
6	10	0	423.251	477.725	-54.475
7	1	0	0.000	0.000	0.000
7	3	0	0.000	0.000	0.000
7	5	0	0.000	0.000	0.000
7	7	0	0.000	0.000	0.000
7	9	0	0.000	0.000	0.000
8	0	0	630.838	701.772	-70.935
8	2	0	0.000	0.000	0.000
8	4	0	220.532	219.566	0.966
8	6	0	0.000	0.000	0.000
8	8	0	560.902	617.323	-56.421

R - Wert (h01) : 0.071

Tab.31 Pulverdiagramm und Intensitäten der Verbindung $MgIn_2Te_4$

hkl	$\sin^2\vartheta_{(beo)}$	$\sin^2\vartheta_{(ber)}$	$I_{(beo)}$	$I_{(ber)}$	hkl	$\sin^2\vartheta_{(beo)}$	$\sin^2\vartheta_{(ber)}$	$I_{(beo)}$	$I_{(ber)}$
101	-	0.0195	38.23 x)	99.88	420/404/208	0.3105	0.3113	11.47	13.59
112	0.0470	0.0467	535.27	558.67	109/307	0.3307	0.3308	3.82	3.67
103	0.0508	0.0497	30.59	33.19	415	0.3615	0.3619	3.82	1.63
200/004	0.0624	0.0623	45.88	53.84	424/228	0.3742	0.3737	95.58	82.05
211	0.0818	0.0834	26.76	18.13					
213/105	0.1127	0.1129	15.29	22.91					
220/204	0.1246	0.1245	420.57	397.79					
301	0.1442	0.1440	11.47	8.02					
312/116	0.1711	0.1713	210.29	176.41					
303/215	0.1759	0.1752	11.47	11.73					
224	0.1872	0.1874	11.47	13.73					
231/107	0.2064	0.2063	11.47	9.03					
323/305	0.2370	0.2374	45.88	54.85					
400/008	0.2490	0.2491	76.47	64.91					
411/217	0.2684	0.2685	11.47	5.77					
332/316	0.2953	0.2958	76.47	63.32					
235/413	0.2992	0.2997	3.82	4.27					

R - Wert (hkl):0.138

Die Werte für $\sin^2\vartheta_{(ber)}$ wurden mit a = 6.15 und c = 12.30 ($\pm$0.02) Å für CuK_α berrechnet.

x) halbe Intensität des schwächsten Reflexes eingesetzt

G Literaturverzeichnis

1. H.HAHN,G.FRANK und W.KLINGLER,Z.anorg.allg.Chem.,279,271 (1951)
2. H.HAHN und C.DE LORENT,Z.anorg.allg.Chem.,279,266 (1955),siehe auch H.HAHN G.FRANK,W.KLINGLER,A.-D.STÖRGER und G.STÖRGER,Z.anorg.allg.Chem.,279,241 (1955),F.ENSSLIN und S.VALENTINER,Z.Naturforschg.,2b,5 (1947),E.J.VERWEY und E.L.HEILMANN,J.chem.Physics,15,174 (1947)
3. H.HAHN,G.FRANK,W.KLINGLER,A.-D.MEYER und G.STÖRGER,Z.anorg.allg.Chem.,279, 153 (1953)
4. H.HAHN,G.FRANK,W.KLINGLER,A.-D.STÖRGER und G.STÖRGER,Z.anorg.allg.Chem.,279, 241 (1955)
5. J.THÉRY,A.M.LEJUS,D.BRIANÇON und R.COLLONGUES,Bull.Soc.Chim.Fr.973 (1961)
6. R.HOPPE,Angew.Chem.,71,457 (1959)
7. K.HESTERMANN und R.HOPPE,Z.anorg.allg.Chem.,361,121 (1968)
8. R.HOPPE,Angew.Chem.,71,457 (1959)
9. E.VIELHABER und R.HOPPE,Z.anorg.allg.Chem.,369,14 (1969)
10. H.SCHUBERT und R.HOPPE,Z.Naturforschg.,25b,886 (1970)
11. G.A.BACON,Acta Cryst. 5,684 (1952) siehe auch H.JAGODZINSKI und H.SAALFELD, Z.Krist.,110,197 (1958),P.FISCHER,Z.Krist.,124,275 (1967),K.S.IRANI,A.P.SINHA und A.B.BISWAS,J.Phys.Chem.Solids,17, 101,H.SAALFELD und H.JAGODZINSKI,Z. Krist.,109,87 (1957)
12. T.MOELLER und G.L.KING,J.Amer.Chem.Soc.,75,6060 (1953)
13. J.FLAHAUT,C.R.Acad.Sci.Paris,233,1279 (1951)
14. A.BURDESE,Ric.Sci.,24,1862 (1954)
15. F.R.CRUICKSHANK,D.McK.TAYLOR und F.P.GLASSER,J.Inorg.Nucl.Chem.,26,937 (1964)
16. R.EHOLIE,M.O.GOROCHOV,M.GUITTARD,M.A.MAZURIER und M.J.FLAHAUT,Bull.de la Soc. Chim. de France,3,747 (1971)
17. J.A.A.KEETELAAR,W.H.t`HART,M.MOEREL und D.POLDER,Z.Krist.,101, 396 (1939)
18. K.SCHUBERT,E.DÖRRE und M.KLUGE,Z.Metallkde.,46,216 (1955)

19. W.KLEMM et al. (H.MINDT),Z.anorg.allg.Chem.,255,291 (1947)

20. International Tables for X-Ray Cristallography

21. K.SAGEL,Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse,Springer Verlag (1958)

22. Übersichtsartikel:W.A.WOOSTER,Diffuse X-Ray Reflections from Crystals,, S.121-156,H.JAGODZINSKI,Diffuse Disorder Scattering by Cristals,S.181-219 beide in ADVANCED METHODS OF CRISTALLOGRAPY,Academic Press (1964)

23. L.MANDELCORN,Non-Stoichiometric compounds,(Chapter 3 A.D.WADSLEY),Academic Press (1964)

24. Übersichtsartikel:J.S.PRENER,Nonstoichiometry in Chalcogenide Systems,S.170 -179,J.FLAHAUT,L.DOMANGR,M.PATRIE,A.-M.BOSTSARRON und M.GUITTARD,Nonstoichiometric Phases in the MS-M_2S_3 Sulfide Systems,S.179-191,beide in NONSTOICHIOMETRIC COMPOUNDS,Advances in Chemistry Series 39,(1963)

25. H.JAGODZINSKI,Acta Crist.,2,201,208,298 (1949),Acta Crist.,7,17 (1954)

26. R.SANDROCK und J.TREUSCH,Z,Naturforschg.,19a,844 (1964)

27. A.BRESCH und F.MATOSSI,Z.Naturforschg.,21a,465 (1966)

28. F.E.PLOTMANN und H.HAHN,Naturwissenschaften 58,53 (1971)

29. G.CHAPUIS,A.NIGGLI und R.NITSCHE,Naturwissenschaften 58,94 (1971)

30. A.F.WELLS,Structural Inorganic Chemistry,Oxford at the Clarendon Press(1962)

31. H.STRUNZ,Mineralogische Tabellen,Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG (1970)

32.W.KLEBER,Einführung in die Kristallographie,VEB Verlag Technik Berlin (1967)

33. R.HOPPE und B.SCHEPPERS,Naturwissenschaften,47,376 (1960),siehe auch S.WALLMARK und A.WESTGREN,Arkiv.Kemi.Mineral.Geol.,12B,1 (1937)

34. H.HAHN und B.WELLMANN,Naturwissenschaften,54,42 (1967)

35. L.H.AHRENS,Geochem.Cosmochim.Acta,2,155 (1952)

36. L.PAULING,Proc.Roy.Soc. A 196,343 (1949)

37. V.M.GOLDSCHMIDT,Z.Krist.,69,411 (1929)

38.V.M.GOLDSCHMIDT,Skrifter Akad.Oslo no.8 (1926),Strukturbericht 1,135 (1913-1928)

39. W.ZACHARIASEN,Z.physikal.Chem.,128,417 (1927),W.KLEMM und K.WAHL,Z.anorg. allg.Chem.,266,289 (1951)

40. V.M.GOLDSCHMIDT,Geochem.Verteilungsgesetze VII,VIII Skrifter Norske Videns-kaps-Akad.Oslo,I.Mat.Naturv.Kl.,no 2 (1926) und no.8 (1927),I.OFTEDAL,Z. physikal.Chem.,128,154 (1927)

41. E.ZINTL,A.HARDER und B.DAUTH,Z.Elektrochem.,40 ,588 (1934)

42. H.HAHN und W.KLINGLER,Z.anorg.allg.Chem.,259,135 (1949)

43. H.HAHN,Angew.Chem.,64,203 (1952)

44. W.B.PEARSON,J.Phys.Chem.Solids Vol.23,103 (1962)

45. F.P.GLASSER und L.S.DENT GLASSER,J.Amer.Ceram.Soc.,46,377 (1963)

46. A.ZINTL und K.LOOSEN,Z.Physikal.Chem.,174,301 (1935),siehe auch W.BÜSSEM, H.FISCHER und E.GRUNER,Naturwissenschaften,23,740 (1935)

47. M.HANSEN,Constitution of Binary Alloys,McGraw - Hill Book Company,Inc.(1958)

48. F.A.COTTON and G.WILKINSON,Advanced Inorganic Chemistry,Interscience Publishers (1962)

49. L.HELLER,Ph.D.Thesis,University of London (1951) siehe auch M.W.DOUGILL, Nature,180,292 (1957),Ceram.Abstr. 1958,March p.82j

50. J.JEEVARATNAM und F.P.GLASSER und L.S.DENT GLASSER,Z.Krist.,(1963) siehe auch J.JEEVARATNAM und F.P.GLASSER,J.Amer.Ceram.Soc.,44,563 (1961)

51. W.NOWACKI,Naturwissenschaften,30,471 (1942),Ceram.Abstr.Aug.148 (1946),S. WALLMARK und A.WESTGREN,Arkiv.Kemi.Mineral.Geol. 12B, 1 (1937)

52.E.GRISON,J.Chem.Phys.,19,1109 (1951)

53. K.SCHUBERT,Z.Naturforschg. 5a,345 (1950)

54. H.HAHN und B.WELLMANN,Naturwissenschaften,55,42 (1967)

55. H.HAHN und W.KLINGLER,Z.anorg.Chem.,260,109 (1949)

56.A.JONES und R.R.NASH,WADC Report 53,October,1953 siehe auch T.E.LEONTIS, Trans.AIME,194,287 (1952)

57. H.SCHMALZRIED,Naturwissenschaften 47,466 (1960)

58. Programme:H.SCHÄFER und CH.RIEKEL,Universität München

59. J.W.BOON und C.H.Mc.GILLAVRY,Rec.Trav.Chim.,61,910 (1942)

60. L.PAULING,Die Natur der chemischen Bindung,Verlag Chemie 1962

61. A. EISS und A.WEISS,Z.Naturforschg.,7b,483 (1952)

62. T.F.BARTH,J.Chem.Physics,3,323 (1935)

Lebenslauf

Erich R.Franke

geboren am 22.2.1943 in Breyell

Eltern:	Georg Franke,Buchhändler i.R.
	Maria-Carla Franke,geb.Simons
Ehefrau:	Linda Franke,geb.Harnisch

Ausbildung:

1949 - 1953	Icho - Volksschule in München
1953 - 1963	Neues Realgymnasium München,jetzt Albert Einstein Gymnasium
Juli 1963	Reifeprüfung
1963 - 1968	Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Mai 1966	Diplom - Vorprüfung
Juli 1968	Diplom - Hauptprüfung
Juli 1968-April 1969	Diplomarbeit bei Prof.H.Bock,München
Juli 1969-Sept.1971	Anfertigung der vorliegenden Arbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität München